

Pseudoelementverbindungen IX. ¹ Organostannylierung von Cyanamidonitrat – Molekül- und Kristallstruktur von N-Trimethylstannyl-N'-nitro-carbodiimid ²

L. Jäger ^{a,*}, C. Tretner ^a, M. Biedermann ^b, H. Hartung ^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle / Saale, Deutschland

^b Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle / Saale, Deutschland

Eingegangen 18 Februar 1996; hergesehen 30 Mai 1996

Abstract

Considered under the aspect of its ambidence, the reactivity of cyanamidonitrate $[\text{NO}_2\text{NCN}]^-$ towards triorganostannyl chlorides was investigated. The reaction products of type $\text{R}_3\text{Sn}-\text{NCN}-\text{NO}_2$ were characterized by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹¹⁹Sn-NMR and IR spectroscopy. While cyanamides of the type $[\text{R}_n\text{E}(\text{Y})\text{NCN}]^-$ ($\text{R}_n\text{E}(\text{Y}) = \text{RC}(\text{O}), \text{RC}(\text{NCN}), \text{R}_2\text{P}(\text{O}), \text{R}_2\text{P}(\text{S}), \text{R}_2\text{P}(\text{NCN}), \text{RSO}_2$) are coordinated exclusively either via the terminal nitrogen (monodentately) or via both the nitrile group end on and the chalcogen atom (bidentately), we found N-triorganostannyl-N'-nitro-carbodiimides as the first example in which the NCN group acts as a bidentate bridge with metal-N bonds in 1- and 3-position. For $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NCN}-\text{NO}_2$ the crystal structure was determined.

Zusammenfassung

Unter dem Aspekt der Ambidenz wurde die Reaktivität von Cyanamidonitrat $[\text{NO}_2\text{NCN}]^-$ gegenüber Triorganostannylchloriden untersucht. Die Reaktionsprodukte des Typs $\text{R}_3\text{Sn}-\text{NCN}-\text{NO}_2$ wurden ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, ¹¹⁹Sn-NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. Während Cyanamide des Typs $[\text{R}_n\text{E}(\text{Y})\text{NCN}]^-$ ($\text{R}_n\text{E}(\text{Y}) = \text{RC}(\text{O}), \text{RC}(\text{NCN}), \text{R}_2\text{P}(\text{O}), \text{R}_2\text{P}(\text{S}), \text{R}_2\text{P}(\text{NCN}), \text{RSO}_2$) ausschließlich über das terminale Stickstoff- (einzähnig) bzw. über das Nitrilstickstoff- und das Chalkogenatom (zweizähnig) gebunden werden, fanden wir mit N-Triorganostannyl-N'-nitro-carbodiimiden erstmalig Beispiele, in denen die NCN-Gruppe zweizähnig verbrückend in 1- und 3-Position koordiniert wird. Für $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{NCN}-\text{NO}_2$ liegt eine Kristallstrukturbestimmung vor.

Keywords: Stannyl; Chalcogen; Nitrate; X-ray diffraction; Infrared spectroscopy

1. Einleitung

Unter dem Aspekt der Ambidenz haben wir nach NCN-modifizierten Carbonaten, Phosphinaten und Sulfonaten [2–5] nun Cyanamidonitrat $[\text{NO}_2\text{NCN}]^-$ in die Untersuchungen einbezogen. Aufgrund des Pseudochalkogencharakters der NCN-Gruppe kann dieses Ion als Homologes des Nitrat-Ions aufgefaßt werden. Es besitzt mit den Atomen Amid- und Cyanstickstoff sowie

Sauerstoff unterschiedliche Donatoratome, so daß ambidentes Verhalten erwartet werden kann.

In diesem Zusammenhang sei auf die modifizierten Nitrit-Ionen $[\text{NO}_{2-n}\text{Y}_n]^-$ ($\text{Y} = \text{C}(\text{CN})_2$) verwiesen, deren ambidentes Verhalten auf der Grundlage spektroskopischer und quantenchemischer Untersuchungen diskutiert und experimentell nachgewiesen wurde [6–9]. So wird $[\text{NO}\{\text{C}(\text{CN})_2\}]^-$ einzähnig in Abhängigkeit vom Charakter der Bindungspartner über das Sauerstoff- (z.B. Cu(II) [8] oder Nd(III) [9]) oder über das mittlere Stickstoffatom (z.B. Re(I) [7] oder Pt(II) [10]) koordiniert.

Cyanamidonitrat als Komplexligand sollte einzähnig, wie auch andere Cyanamid-Derivate $[\text{R}_n\text{E}(\text{Y})\text{NCN}]^-$ ($\text{R}_n\text{E}(\text{Y}) = \text{RC}(\text{O}), \text{RC}(\text{NCN}), \text{R}_2\text{P}(\text{O}), \text{R}_2\text{P}(\text{S}),$

* Corresponding author.

¹ VIII. Mitteilung siehe Lit. [1].

² Professor Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet.

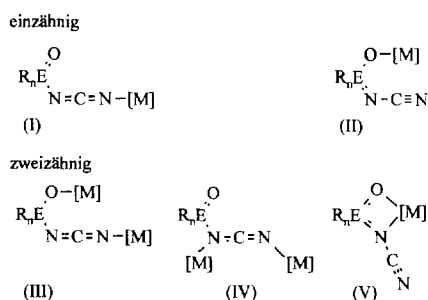
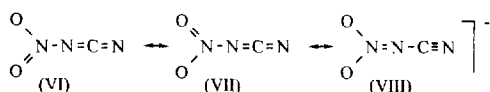


Abb. 1. Koordinationsmöglichkeiten von Anionen $[R_n E(Y)NCN]^-$ mit $R_n E(Y) = RC(O)$, $RC(NCN)$, $R_2 P(O)$, $R_2 P(S)$, $R_2 P(NCN)$, RSO_2 , ONO .

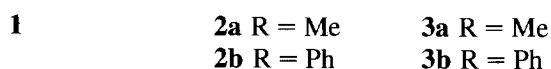
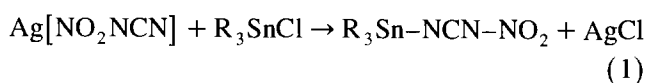
$R_2 P(NCN)$, RSO_2), bevorzugt über die Nitrilgruppe end-on (I) koordiniert werden (Abb. 1). Bei Zweizähnigkeit ist für diese Ligandenfamilie ausschließlich der Koordinationstyp III mit Bindungen über die Nitrilgruppe end-on und über das Chalkogenatom nachgewiesen ($R_n E(Y) = RC(O)$ [11], $R_2 P(S)$ [5], RSO_2 [12]). Darüber hinaus kann man analog zum $[NO_3]^-$ auch für Cyanamidonitrat eine Chelatfunktion mit Bindungen über beide Sauerstoffatome erwarten. Für den Bindungstyp V gibt es spektroskopische Hinweise [2]. Beispiele für Metall–Stickstoff-Bindungen in 1- und 3-Position der NCN-Gruppe IV sind bislang unbekannt.

2. Ergebnisse und Diskussion

Die Bindungsverhältnisse im Cyanamidonitrat lassen sich mit den mesomeren Grenzstrukturen VI bis VIII beschreiben.



Das Röntgenphotoelektronenspektrum von $K[NO_2NCN]$ weist auf eine Delokalisierung und Anreicherung der Ladung am terminalen N-Atom hin (399.5 eV). Die N-1s-Bindungsenergie des Amid-Stickstoffs beträgt 400.8 eV [6]. Danach ist den Grenzstrukturen VI und VII ein größeres Gewicht beizumessen, was Konsequenzen für das Reaktionsverhalten dieses Ions haben sollte. Zur Überprüfung der Reaktivität haben wir das Silbercyanamidonitrat mit Organostannylderivaten $R_3 SnCl$ gemäß Formel (1) umgesetzt.



Die Umsetzungen erfolgen in Acetonitril. Das entstandene Silberchlorid wird nach der Reaktion abfiltriert und das Produkt durch Ausfällen mit n-Hexan oder Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert.

Die charakteristischen ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** fällt im Vergleich zum $[NO_2NCN]^-$ eine nur sehr geringe Verschiebung des NCN-Kohlenstoffatoms nach tieferem Feld auf. Die chemische Verschiebung liegt mit 117.7 ppm zwischen den Bereichen für die Verbindungstypen $R_2 NCN$ (~ 110 ppm) und $R-NCN-R$ (~ 140 ppm) ($R = \text{alkyl, aryl}$) [13]. Sowohl die ionischen Spezies $M[R_n E(Y)NCN]$ als auch die korrespondierenden Carbodiimide $Me_3 Sn-NCN-E(Y)R_n$ sind stets durch nahezu gleiche Werte im Bereich zwischen 120 und 130 ppm charakterisiert ($R_n E(Y) = 4-MeC_6H_4SO_2$, $\delta = 122.1$ ppm, Koordinationstyp I; $Ph_2 P(S)$, $\delta = 129.8$ ppm, Koordinationstyp I) [4,5]. In Lösung haben wir daher für **3a** ebenfalls eine Koordination des Zinns über das terminale Stickstoffatom des Liganden angenommen.

Das 1H -NMR-Spektrum von **3a** ($CDCl_3$) weist für die CH_3 -Protonen eine chemische Verschiebung von 0.70 ppm auf. Beim Vergleich der Kopplungskonstanten $^2J(^{119}Sn-^1H)$ ($SnMe$, Lösungsmittel $CDCl_3$) in der Reihe $Me_3 Sn-NCN-SO_2 C_6 H_4 - Me-4 \cdot H_2 O$ (70 Hz [4]), $Me_3 Sn-NCN-NO_2$ (61 Hz) und $Me_3 Sn-NCN-P(S)Ph_2$ (58 Hz [$Me_3 Sn-NCN-P(S)Ph_2$, dargestellt nach [5], 1H -NMR ($CDCl_3$), $\delta = 0.57$ s, 7.4 m, 7.9 mppm, $^2J(^{119}Sn-^1H)$ 58 Hz]) läßt sich nur bei der ersten Verbindung mit Sicherheit auf die Koordinationszahl 5 am Zinnatom in Lösung schließen [14]. Diese Verbindung ist monomer und die fünfte Koordinationsstelle am Sn-Atom durch ein H_2O -Molekül besetzt. Die Aufnahme von ^{119}Sn -NMR-Spektren in Nichtdonatorlösungsmitteln gelang für die Verbindungen **3** aufgrund der äußerst geringen Löslichkeit nicht.

In den IR-Spektren (KBr) erfahren die $\nu_{as}(NCN)$ -Valenzschwingungen von **3a** und **3b** im Vergleich zu $[NO_2NCN]^-$ tendenziell eine leichte Verschiebung bis zu 23 cm^{-1} nach höherer Energie, was als Indiz für eine Bindung des Zinns an das terminale Stickstoffatom zu werten ist. Bei gleichem Bezug werden die $\nu_s(NO_2)$ -

Tabelle 1

^{13}C -NMR- [ppm] und IR-Daten [$\text{cm}^{-1}/\text{KBr}$] von Kaliumcyanamidonitrat, **3a** und **3b**

Verbindung	$\delta^{13}C$ -NMR	$\nu_{as}(NCN)$	$\nu_{as} / \nu_s(NO_2)$
$K[NO_2NCN]$	116.4 ^a	2196 sst	1440 st, 1288 st
3a	117.7 ^a	2197 sst	1445 sst, 1293 st
3b		2219 sst	1446 m, 1276 st

^a In D_2O ; ^b in Aceton- D_6 .

Absorptionen bei **3a** leicht nach höheren bzw. bei **3b** leicht nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Hingegen kann man bei Trimethylstannylnitrat – der Ligand ist im Kristall zweizählig über Sauerstoffatome koordiniert – deutlich zwischen Schwingungen koordinierter und unkoordinierter NO-Gruppen unterscheiden: $\nu(\text{terminal NO})$ 1484 st, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ 1270 st, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ 1032 st cm^{-1} [15]. Aufgrund des Ausbleibens einer starken Absorption um 1480 cm^{-1} kann man für die Verbindungen **3a** und **3b** gleichermaßen die Koordination eines Sauerstoffatoms (III) ausschließen. Die eher geringfügigen Differenzierungen in den Spektren beider Derivate geben für die Diskussion unterschiedlicher Bindungsverhältnisse keine Anhaltspunkte.

3. Molekül- und Kristallstruktur von **3a**

Die Kristallstrukturanalyse von **3a** belegt den Bindungstyp IV. Die Bindungslängen und -winkel für die Nicht-H-Atome sind in Tabelle 2 enthalten. Die Molekülstruktur ist mit den verwendeten Atombezeichnungen in Abb. 2 dargestellt.

Die gefundenen Bindungslängen stimmen weitgehend mit den entsprechenden Erwartungswerten überein [16]. C1–N1 liegt mit $1.136(4) \text{ \AA}$ im Bereich einer typischen C–N-Dreifachbindung (1.156 \AA). Die Bindungslänge C1–N2 = $1.325(3) \text{ \AA}$ kann man als typische C(sp)–N-Einfachbindung (1.33 \AA) diskutieren. Die NCN-Gruppe ist mit einem Winkel N1–C1–N2 von 172.9° nur leicht geknickt. Von Interesse ist der Winkel C1–N2–N3. Er beträgt $112.8(2)^\circ$. Es ist der kleinste

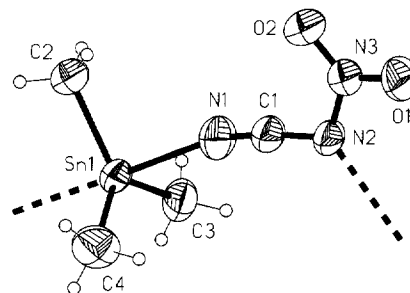


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die H-Atome haben eine willkürliche Größe, die Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten sind gestrichelt dargestellt.

Winkel C=N–X, der bei substituierten Carbodiimiden $\text{Me}_3\text{Sn–NC=N–X}$ (X = CN $129.6(11)^\circ$ [17], X = P(S)Ph₂ $125.6(3)^\circ$ [5], X = SO₂C₆H₄Me-4 $117.4(3)^\circ$ [4]) bislang gefunden wurde.

Die Bindung N2–N3 ist mit $1.384(3) \text{ \AA}$ etwa vergleichbar mit einer N–N-Bindung in Pyrazol-Derivaten mit durchschnittlich 1.366 \AA [18]. In der NO₂-Gruppe stimmen die N–O-Bindungslängen mit $1.223(3) \text{ \AA}$ mit dem Standardwert von 1.22 \AA überein. Nahezu gleiche Atomabstände werden für $\text{Me}_3\text{Sn–NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gefunden [19].

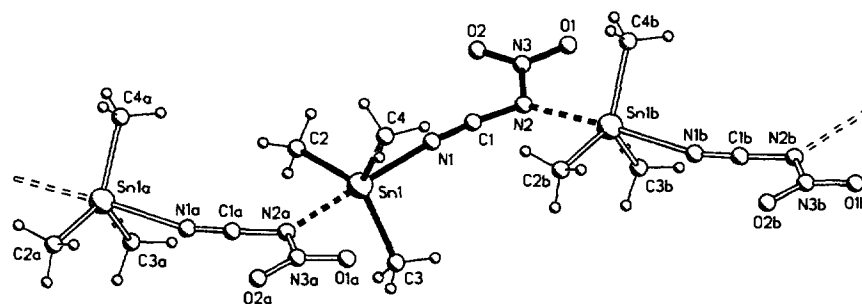
Die Bindungslänge Sn1–N1 beträgt $2.384(3) \text{ \AA}$. Bei einem Vergleich mit anderen Zinnderivaten $\text{Me}_3\text{Sn–N=C=Y}$ (Y = S $2.15(6) \text{ \AA}$ [20], Y = NSnMe₃ $2.47(1) \text{ \AA}$ [21]) kann man diese Bindung in den mittleren bis eher längeren Bereich der Erfahrungswerte einordnen. Ein ganz ähnlicher Wert wird für $\text{Me}_3\text{Sn–N=C=C(CN)}_2$ ($2.36(3) \text{ \AA}$) gefunden [22].

Das Zinnatom ist pentakoordiniert. Dabei sind die Abweichungen von der idealen trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie nicht sehr groß. Sie betragen maximal $4.6(2)^\circ$. In dem Koordinationspolymer sind die Monomereinheiten in Zickzack-Ketten angeordnet (Abb. 3). Es ist hervorzuheben, daß Cyanamidnitrat nicht in dem für $[\text{R}_n\text{E(Y)NCN}]^-$ charakteristischen Bindungstyp III auftritt, sondern die NCN-Gruppe verbrückend in 1- und 3-Position koordiniert wird. **3a** ist somit das erste Beispiel für die Koordinationsart IV. Das im Vergleich zu anderen Liganden $[\text{NCNX}]^-$ (X = CN, Ph₂P(S), 4-MeC₆H₄SO₂) abweichende Verhalten läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf den vergleichsweise kleinen Winkel C=N–X zurückführen (siehe oben $\text{Me}_3\text{SnNC=N–X}$, X = NO₂, SO₂C₆H₄Me-4, P(S)Ph₂, CN). Überraschend ist auch, daß sich die Abstände des Zinnatoms zu den beiden, dem Charakter nach sehr unterschiedlichen Stickstoffatomen mit $2.384(3)$ und $2.404(2) \text{ \AA}$ nur wenig unterscheiden. So betragen beispielsweise die Metall–Stickstoff-Abstände in $[\text{Cu}(\text{NCNPh})_2(\text{bipy})]_2$ $1.938(5)$ (Nitril-N) und $2.355(6) \text{ \AA}$ (Amid-N) [23].

Tabelle 2
Bindungslängen und -winkel [\AA , $^\circ$] für **3a**

Atome	Bindungslängen	Atome	Bindungswinkel
Sn1–C4	2.114(3)	C4–Sn1–C3	123.4(2)
Sn1–C3	2.120(3)	C4–Sn1–C2	115.4(2)
Sn1–C2	2.122(3)	C3–Sn1–C2	121.2(2)
Sn1–N1	2.384(3)	C4–Sn1–N1	89.3(1)
Sn1–N2a *	2.404(2)	C3–Sn1–N1	87.7(1)
O1–N3	1.223(4)	C2–Sn1–N1	91.0(1)
O2–N3	1.223(3)	C4–Sn1–N2a *	93.8(1)
N1–C1	1.136(4)	C3–Sn1–N2a *	90.0(1)
N2–C1	1.325(3)	C2–Sn1–N2a *	88.3(1)
N2–N3	1.384(3)	N1–Sn1–N2a *	176.8(1)
		C1–N1–Sn1	165.2(3)
		C1–N2–N3	112.8(2)
		C1–N2–Sn1b *	126.1(2)
		N3–N2–Sn1b *	120.6(2)
		O2–N3–O1	125.3(3)
		O2–N3–N2	119.5(3)
		O1–N3–N2	115.2(2)
		N1–C1–N2	172.9(3)

* Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome. a: $x - 0.5, -y + 0.5, z - 0.5$; b: $x + 0.5, -y + 0.5, z + 0.5$.

Abb. 3. Kettenstruktur im Kristall von **3a**.

Bei Cyanamidonitrat ist dieser Bindungstyp nicht auf diese Zinnverbindung beschränkt. In den Komplexen $[M(\text{NCNNO}_2)(\text{PPh}_3)_2]_2$ ($M = \text{Cu}^I, \text{Ag}^I$) fungiert das Anion als Brückenligand. Die Koordination erfolgt auch hier über die NCN-Gruppe in 1- und 3-Position [10].

4. Experimenteller Teil

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem WP 200 (^{13}C , ^1H , Referenz TMS) bzw. AC 80 (^{119}Sn , Referenz Me_4Sn) der Firma Bruker. Bei den angegebenen Werten bedeutet positives Vorzeichen Verschiebung nach tieferem Feld im Vergleich zur Referenzsubstanz. Die IR-Spektren haben wir mit einem Mattson 5000 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Silbercyanamidonitrat **1** wurde wie beschrieben dargestellt [24].

4.1. *N*-Triorganostannyl-*N'*-nitro-carbodiimide

Zu einer Lösung von 0.01 mol **1** (1.94 g) in 30 ml Acetonitril werden unter Rühren 0.01 mol Triorganostannylchlorid **2a** 1.99 g, **2b** 3.85 g) in 60 ml Acetonitril getropft. Nach beendeter Zugabe wird 1 h nachgerührt (**2a**) bzw. 8 h am Rückfluß erhitzt (**2b**). Man filtriert vom ausgeschiedenen AgCl ab, engt die Lösung im Vakuum ein und fällt das Reaktionsprodukt durch Zugabe von 100 ml *n*-Hexan.

3a. Ausbeute: 75% d. Theor. (1.88 g), farbloser Feststoff, Fp 140 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 0.70$ ppm (s) (CH_3), $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ 61 Hz. $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton-D_6) $\delta = -0.2$ ppm (CH_3), $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ 490 Hz; 117.7 ppm (NCN). $^{119}\text{Sn-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{mit D}_2\text{O}$ gefüllte Kapillare) $\delta = 23.5$ ppm. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Sn}$: M ber. 249.84; C, 19.23; (gef. 19.25); H, 3.63; (3.44); N, 16.82; (17.04)%.

3b. Ausbeute: 67% d. Theor. (2.92 g), farbloser Feststoff, Fp 163 °C. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton-D_6) $\delta = 7.42-7.83$ ppm (m) (C_6H_5). $^{119}\text{Sn-NMR}$ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{mit D}_2\text{O}$ gefüllte Kapillare) $\delta = -246.5$ ppm. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Sn}$: M ber. 436.04; C, 52.33; (gef. 49.51); H, 3.47; (3.26); N, 9.64; (9.63)%.

4.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a**

$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{Sn}$, $M = 249.53$, Einkristalle durch Überschichten einer gesättigten Lösung von **3a** in Chloroform mit dem dreifachen Volumen Petrolether, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 6.924(1)$, $b = 11.991(1)$, $c = 10.658(1)$ Å, $\beta = 94.76(1)^\circ$, $V = 881.8(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.882$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.851$ mm⁻¹, Kristallabmessungen $0.19 \times 0.19 \times 0.46$ mm³, Diffraktometer Stoe STADI4, Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator), ω/θ -Scan, 3 Kontrollreflexe, Verfeinerung der Gitterparameter mit 80 Reflexen ($10.3^\circ \leq \theta \leq 16.2^\circ$), 5524 gemessene Reflexe ($2.6^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, hkl -Bereich 9/9, 16/16, 14/14), davon 2562 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0158$) und 1982 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome anisotrop mit Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren auf F^2 , H-Atome geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell behandelt, 91 verfeinerte Parameter, Wichtungsschema $w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)^2)]$ mit $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$, $a = 0.0331$, $b = 0.3029$, empirische Absorptionskorrektur ($T_{\text{min}}/T_{\text{max}} = 0.3274/0.3929$), $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$ (letzter Zyklus) = 0,000, min./max. $\Delta\rho$ in abschließender Differenz-Fouriersynthese $-0,239/$

Tabelle 3

Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-4}$] für **3a**

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Sn1	-0.46260(3)	0.28602(2)	-0.19356(2)	0.04601(6)
O1	0.0123(4)	-0.0536(2)	0.2447(2)	0.0720(9)
O2	-0.1600(4)	-0.0787(2)	0.0672(2)	0.0725(9)
N1	-0.3210(4)	0.1642(3)	-0.0348(3)	0.072(1)
N2	-0.1230(4)	0.0936(2)	0.1503(2)	0.0514(7)
N3	-0.0892(4)	-0.0202(2)	0.1530(2)	0.0545(8)
C1	-0.2298(5)	0.1259(3)	0.0478(3)	0.0547(9)
C2	-0.5542(5)	0.1481(3)	-0.3082(3)	0.063(1)
C3	-0.6386(6)	0.3502(3)	-0.0568(3)	0.065(1)
C4	-0.1837(5)	0.3483(4)	-0.2210(4)	0.078(1)

^a $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$.

$0,612 e \text{ \AA}^{-3}$, $R_1/wR_2/S$: 0,0375/0,0676/1,073 (alle Daten), 0,0231/0,0635/1,152 [$I > 2\sigma(I)$].

Verwendete Rechen- und Zeichenprogramme: SHELXS-86 [25], SHELXL-93 [26], XP/PC [27].

Die abschließenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationsszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404735 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige Förderung.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Jäger, B. Freude, H. Stoeckli-Evans und M. Hvastijová, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 622 (1996) 1241.
- [2] L. Jäger, A. Kolbe, K. Polborn, W. Beck und M. Hvastijová, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 617 (1992) 117.
- [3] L. Jäger, B. Freude, R. Skirl, K. Schubert und H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 711.
- [4] L. Jäger, B. Freude, A. Krug und H. Hartung, *J. Organomet. Chem.*, 467 (1994) 163.
- [5] L. Jäger, K. Polborn und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 618 (1992) 158.
- [6] L. Jäger, H.-D. Schädler, U. Grobe, H. Köhler und V.I. Nefedov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 617 (1992) 123.
- [7] E. Fritsch, K. Polborn, K. Sünkel, W. Beck, H. Köhler und L. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 617 (1992) 110.
- [8] M. Hvastijová, J. Kožíšek, J. Kohout, J. Mrozinski, L. Jäger und I. Svoboda, *Polyhedron*, (1996) im Druck.
- [9] V.V. Skopenko, Yu.L. Zub, V.F. Bolelij und H. Köhler, *Koord. Khim.*, 10 (1984) 1317.
- [10] L. Jäger, C. Tretnar, H. Hartung und M. Biedermann, *Chem. Ber.*, eingereicht.
- [11] L. Jäger, O. Gravenhorst, H. Hartung und U. Baumeister, Publikation in Vorbereitung.
- [12] J. Kožíšek, H. Köhler und B. Freude, *Acta Crystallogr.*, C48 (1992) 368.
- [13] H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, *¹³C-NMR Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- [14] B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, 16 (1985) 73.
- [15] D. Potts, H.D. Sharma, A.J. Carthy und A. Walker, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1205.
- [16] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1987.
- [17] Y.M. Chow, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1938.
- [18] F.H. Allen, O. Kennard, D.W. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1987) S1.
- [19] R.E. Drew und F.W.B. Einstein, *Acta Crystallogr.*, B28 (1972) 345.
- [20] R.A. Forder und G.M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 115.
- [21] R.A. Forder und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.*, A (1971) 1107.
- [22] Y.M. Chow, *Dissertation*, Univ. Minnesota, 1970, zit. in J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- [23] M.L. Brader, E.W. Ainscough, E.N. Baker, A.M. Brodie und S.L. Ingham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2785.
- [24] S.R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 230.
- [25] G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Acta Crystallogr.*, A46 (1990) 467.
- [26] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1993.
- [27] XP/PC, *Molecular Graphics Program Package for Display and Analysis of Stereochemical Data*, Version 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1990.