

## HEXA-(t-BUTYLGERMANIUM-SESQUIOXID), EIN NEUARTIGES KÄFIGMOLEKÜL

HEINRICH PUFF \*, SYBILLE FRANKEN und WILLI SCHUH

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Strasse 1,  
D-5300 Bonn 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 31. Mai 1983)

### Summary

Hydrolysis of t-butylgermanium trichloride gives hexakis(t-butylgermanium sesquioxide),  $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$ . Among the organic Group IV sesquichalcogenides  $(\text{RM})_{2n}\text{Y}_{3n}$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{Y} = \text{O, S, Se, Te}$ ) this compound is the first example with  $n = 3$ . Two six-membered and three eight-membered germanium–oxygen rings are linked together forming a new type of a cage-like molecule.

### Zusammenfassung

Die Hydrolyse von t-Butylgermanium-trichlorid führt zu Hexa-(t-butylgermanium-sesquioxid)  $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$ . Innerhalb der organylsubstituierten Sesquichalkogenide der vierten Hauptgruppe  $(\text{RM})_{2n}\text{Y}_{3n}$  ( $\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ ;  $\text{Y} = \text{O, S, Se, Te}$ ) stellt diese Verbindung den bisher noch fehlenden Vertreter mit  $n = 3$  dar. Zwei Germanium–Sauerstoff-Sechsringe und drei Germanium–Sauerstoff-Achtringe sind zu einem neuen Typ eines käfigartigen Moleküls verknüpft.

### Einleitung

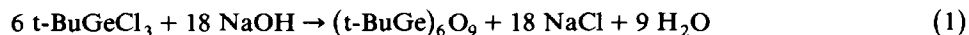
Die Hydrolyse von Diorganogermanium- und -zinnhalogeniden führt in Abhängigkeit von der Art des Organylrestes und des Metallatoms zu unterschiedlichen Zwischen- und Endprodukten, von denen einige näher untersucht sind [1–5]. Dagegen ist über die Hydrolyseprodukte von Monoorganogermaniumtrihalogeniden bis jetzt wenig bekannt. Eine Strukturbestimmung ist nur bei Carboxyethylgermanium-sesquioxid durchgeführt worden, wobei ein polymerer Aufbau festgestellt wurde [6].

Niedermolekulare Strukturen waren zu erwarten bei sperrigen Resten wie t-Butyl, da hierdurch die Neigung zur Bildung von Polymeren nach unseren Erfahrungen an Diorganylverbindungen herabgesetzt wird [2,4]. Daher haben wir durch Hydrolyse

von *t*-Butylgermanium-trichlorid das Sesquioxid (t-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub>, dargestellt und seine Struktur bestimmt.

### Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung des Hexa-(*t*-butylgermanium-sesquioxids) erfolgte durch Umsetzung von *t*-Butylgermanium-trichlorid mit Natronlauge (Gl. 1).



Die Hydrolyse verlief direkt zum Oxid; Zwischenprodukte konnten bisher nicht isoliert werden. Die Verbindung ist farblos und löst sich gut in unpolaren oder schwach polaren organischen Lösungsmitteln; sie ist an der Luft stabil.

### Strukturbestimmung

Die aus Chloroform gezüchteten Einkristalle des Hexa-(*t*-butylgermanium-sesquioxids) hatten die Form von rechteckigen Plättchen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten anhand von 25 ausgewählten Reflexen ergab eine monokline Elementarzelle. Nach raumchemischen Überlegungen [7] enthält diese vier Moleküle. Aus den Auslöschungsbedingungen (*0k0* nur vorhanden für  $k = 2n$ , *h0l* nur vorhanden für  $l = 2n$ ) ergab sich die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14).

Die Lagen der Germanium- und Sauerstoffatome wurden mit direkten Methoden ermittelt. Dabei wurden von den 356 stärksten *E*-Werten ( $E > 1.689$ , 6793 Triplett-Phasenbeziehungen) die Vorzeichen bestimmt. Nach Verfeinerung dieser Lagen konnten aus einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese die Kohlenstoffatome lokalisiert werden. In der letzten Verfeinerungsrechnung (Einheitsgewichtung der Strukturaktoren) wurden alle Lagekoordinaten, anisotrope Temperaturfaktoren der Germanium- und Sauerstoffatome und isotrope Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert.

Alle röntgenographischen Messungen wurden bei Tieftemperatur (188 K) auf einem Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf Nonius) mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung und Graphitmonochromator durchgeführt. Die Strukturberechnungen erfolgten mit den Programmsystemen MULTAN [8] (direkte Methoden) und SHELX [9]

TABELLE 1

#### KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN

Kristallabmessungen (mm)	0.6 × 0.3 × 0.1	Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> Ge <sub>6</sub> O <sub>9</sub>
Kristallsystem	monoklin	Molmasse	922.23
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$d_{r0}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.58
Messtemperatur (K)	188	$F_{000}$	1848
Elementarzelle		Absorption $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	45.1
<i>a</i> (pm)	1232.2(4)	Messbereich	0° < $\theta$ < 22°
<i>b</i> (pm)	1939.5(11)	gemessene Reflexe	4522
<i>c</i> (pm)	1764.7(7)	davon verwendet	3164
$\beta$ (°)	113.49(3)	mit $\sigma(I)/I <$	0.7
<i>V</i> (nm <sup>3</sup> )	3.686	verfeinerte Parameter	232
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	<i>R</i> -wert	0.070

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN (für Ge:  $U_{ij} \times 10^4$ ; für O:  $U_{ij} \times 10^3$ ) MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER GERMANIUM- UND SAUERSTOFFATOME IN (t-BuGe)<sub>8</sub>O<sub>9</sub>

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ge(1)	0.30438(15)	0.17013(8)	0.63520(9)	479(11)	367(10)	272(9)	-11(8)	250(8)	27(8)
Ge(2)	0.57327(15)	0.17058(9)	0.65478(10)	442(11)	393(11)	270(9)	35(8)	194(8)	49(8)
Ge(3)	0.52483(14)	0.30452(8)	0.54034(9)	326(11)	311(10)	297(9)	-25(8)	211(8)	5(7)
Ge(4)	0.25535(14)	0.30494(8)	0.52171(9)	432(10)	324(10)	277(9)	19(8)	207(8)	2(7)
Ge(5)	0.21747(15)	0.15575(9)	0.43977(9)	446(11)	367(10)	268(9)	-38(8)	203(8)	-40(8)
Ge(6)	0.49195(15)	0.15491(8)	0.45961(10)	477(11)	336(10)	302(9)	7(8)	252(8)	-22(8)
O(1)	0.4541(10)	0.1540(5)	0.6824(6)	61(7)	40(6)	31(6)	-15(6)	23(6)	-3(5)
O(2)	0.5724(9)	0.2596(5)	0.6342(6)	59(7)	23(6)	28(6)	9(5)	21(5)	9(5)
O(3)	0.3860(10)	0.3380(6)	0.5204(6)	53(7)	65(8)	35(6)	-5(6)	21(6)	1(6)
O(4)	0.2880(9)	0.2591(5)	0.6142(6)	63(7)	19(5)	31(6)	3(5)	27(6)	10(5)
O(5)	0.2462(10)	0.1243(5)	0.5413(6)	83(9)	23(6)	34(6)	-6(6)	31(6)	10(5)
O(6)	0.5546(10)	0.1246(5)	0.5636(6)	75(8)	17(6)	36(6)	7(5)	27(6)	2(5)
O(7)	0.3433(10)	0.1597(5)	0.4183(6)	62(8)	52(7)	31(6)	14(6)	26(6)	2(5)
O(8)	0.1967(10)	0.2460(5)	0.4398(6)	66(8)	32(6)	40(7)	4(6)	29(6)	2(5)
O(9)	0.5126(10)	0.2453(5)	0.4616(6)	69(8)	21(6)	41(6)	-4(5)	27(6)	0(5)

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN DER KOHLENSTOFFATOME IN (t-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub>

Atom	x	y	z	U
C(10)	0.2241(14)	0.1426(8)	0.7052(10)	0.043(4)
C(11)	0.2794(18)	0.1868(11)	0.7860(13)	0.073(6)
C(12)	0.0940(20)	0.1595(11)	0.6618(13)	0.080(6)
C(13)	0.2475(19)	0.0648(11)	0.7262(13)	0.076(6)
C(20)	0.7186(15)	0.1485(9)	0.7441(11)	0.052(5)
C(21)	0.7302(19)	0.1990(11)	0.8161(13)	0.077(6)
C(22)	0.8223(19)	0.1623(11)	0.7187(13)	0.076(6)
C(23)	0.7202(21)	0.0728(13)	0.7695(15)	0.091(7)
C(30)	0.6322(15)	0.3769(9)	0.5466(10)	0.048(5)
C(31)	0.6486(19)	0.4250(11)	0.6199(13)	0.076(6)
C(32)	0.7524(20)	0.3449(12)	0.5539(13)	0.080(6)
C(33)	0.5789(19)	0.4211(11)	0.4640(13)	0.073(6)
C(40)	0.1473(14)	0.3789(8)	0.5120(9)	0.040(4)
C(41)	0.0287(19)	0.3470(11)	0.5125(13)	0.077(6)
C(42)	0.2047(17)	0.4303(10)	0.5858(12)	0.065(5)
C(43)	0.1194(17)	0.4198(10)	0.4291(12)	0.064(5)
C(50)	0.0796(16)	0.1095(10)	0.3591(11)	0.056(5)
C(51)	0.0630(23)	0.1293(13)	0.2705(15)	0.096(8)
C(52)	0.1073(24)	0.0323(14)	0.3712(17)	0.109(9)
C(53)	-0.2097(22)	0.1304(12)	0.3741(14)	0.090(7)
C(60)	0.5660(15)	0.1065(9)	0.3959(11)	0.050(5)
C(61)	0.6967(21)	0.1294(12)	0.4305(14)	0.085(7)
C(62)	0.5009(23)	0.1317(13)	0.3045(16)	0.098(8)
C(63)	0.5540(22)	0.0313(13)	0.4072(15)	0.091(7)

(Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthese). Die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP [10] angefertigt. Für die übrigen Berechnungen (insbesondere Untersuchungen der Molekülgeometrie) wurde das Programm KPLOT [11] verwendet. Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM-370/168 des Regionalen Hochschulrechenzentrums der Universität Bonn durchgeführt.

#### Beschreibung der Struktur

Das Grundgerüst der Moleküle (Fig. 1) besteht aus zwei parallel liegenden Germanium-Sauerstoff-Sechsringen, die über drei Sauerstoffbrücken (O(1), O(3) und O(7)) miteinander verbunden sind. Auf diese Weise wird eine Käfigstruktur aus den beiden Sechsringen und drei Achtringen gebildet. Letztere besitzen Kronenform; die mittleren Ringtorsionswinkel betragen 60 und 96°. Die Sechsringe sind nur wenig gewellt mit Torsionswinkeln von etwa 20°.

Die Germanium-Sauerstoff-Bindungen sind innerhalb der Sechsringe deutlich länger (178 pm) als die in den Ge-O-Ge-Brücken (173 pm). Dagegen sind die Abstände zwischen zwei über Sauerstoffatome verbundenen Germaniumatomen überall gleich (320 pm). Die Winkel Ge-O-Ge sind demzufolge in den Sechsringen mit 128° kleiner als an den brückenbildenden Sauerstoffatomen (135°).

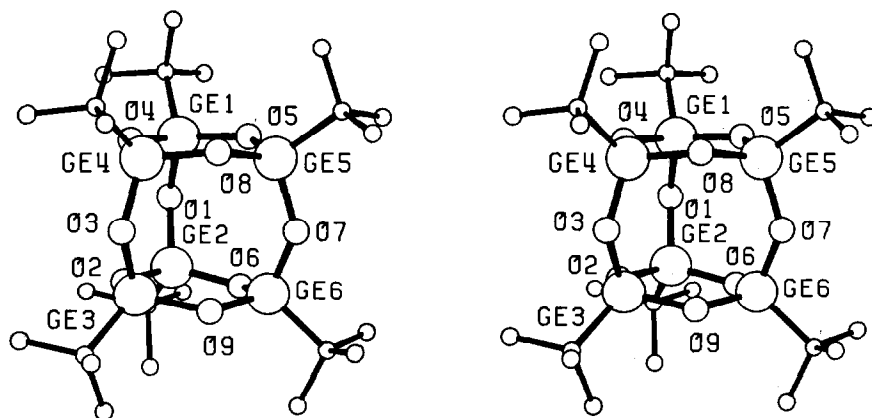
Die Sechsringe zeigen hinsichtlich der Bindungsabstände und -winkel grössere Ähnlichkeit zu dem nicht ebenen Diphenylgermanium-oxid (Ph<sub>2</sub>GeO)<sub>3</sub> [12] als zu dem planaren Ring (t-Bu<sub>2</sub>GeO)<sub>3</sub> [4].

TABELLE 4. BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL (°) MIT STANDARDABWEICHUNGEN IN (t-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub>

Ge(1)–O(1)	172.4(11)	O(1)–Ge(1)–O(5)	108.6(5)
Ge(1)–O(5)	176.1(10)	O(1)–Ge(1)–O(4)	106.9(5)
Ge(1)–O(4)	176.0(9)	O(5)–Ge(1)–O(4)	109.1(4)
Ge(2)–O(1)	175.1(10)	O(1)–Ge(2)–O(2)	107.4(5)
Ge(2)–O(2)	176.4(9)	O(1)–Ge(2)–O(6)	109.9(5)
Ge(2)–O(6)	177.2(10)	O(2)–Ge(2)–O(6)	108.6(4)
Ge(3)–O(3)	172.9(11)	O(3)–Ge(3)–O(2)	108.1(5)
Ge(3)–O(2)	175.3(19)	O(3)–Ge(3)–O(9)	108.5(5)
Ge(3)–O(9)	176.2(10)	O(2)–Ge(3)–O(9)	108.3(5)
Ge(4)–O(3)	174.2(11)	O(3)–Ge(4)–O(4)	109.2(5)
Ge(4)–O(4)	175.8(9)	O(3)–Ge(4)–O(8)	107.9(5)
Ge(4)–O(8)	175.6(10)	O(4)–Ge(4)–O(8)	107.6(5)
Ge(5)–O(5)	179.0(9)	O(5)–Ge(5)–O(7)	108.4(5)
Ge(5)–O(7)	176.5(11)	O(5)–Ge(5)–O(8)	107.9(5)
Ge(5)–O(8)	177.0(10)	O(7)–Ge(5)–O(8)	108.3(5)
Ge(6)–O(6)	178.4(10)	O(6)–Ge(6)–O(7)	109.5(5)
Ge(6)–O(7)	170.5(11)	O(6)–Ge(6)–O(9)	107.8(5)
Ge(6)–O(9)	176.9(10)	O(7)–Ge(6)–O(9)	107.5(5)
Ge(1)–C(10)	194.0(16)	Ge(1)–O(1)–Ge(2)	133.4(6)
Ge(2)–C(20)	190.3(17)	Ge(2)–O(2)–Ge(3)	130.7(6)
Ge(3)–C(30)	190.2(17)	Ge(3)–O(3)–Ge(4)	134.7(7)
Ge(4)–C(40)	191.7(6)	Ge(1)–O(4)–Ge(4)	131.0(6)
Ge(5)–C(50)	194.7(18)	Ge(1)–O(5)–Ge(5)	127.9(6)
Ge(6)–C(60)	194.8(17)	Ge(2)–O(6)–Ge(6)	127.9(5)
		Ge(5)–O(7)–Ge(6)	139.8(6)
		Ge(4)–O(8)–Ge(5)	129.2(6)
		Ge(3)–O(9)–Ge(6)	128.9(6)
C–C (gemittelt)	155(3)		

### Bauprinzipien bei Sesquichalkogeniden

Das neue Käfigmolekül (t-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub> gehört zu der Verbindungsklasse der Monoorgano“metall“-chalkogenide (RM)<sub>2n</sub>Y<sub>3n</sub> (Y = O, S, Se, Te) der Elemente Silicium, Germanium und Zinn. Wegen des Verhältnisses “Metall”/Chalkogen = 1/1.5 werden diese Verbindungen als Sesquichalkogenide bezeichnet.

Fig. 1. Molekül des (t-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub> (Stereobild).

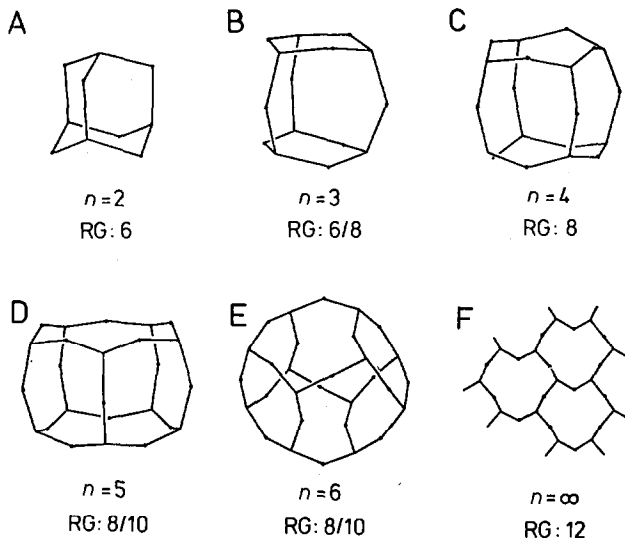


Fig. 2. Molekülgerüste der Sesquichalkogenide  $(RM)_{2n}Y_{3n}$  (RG = Ringgrößen).

Diorganometallchalkogenide der vierten Hauptgruppe bilden zyklische oder kettenförmige Moleküle. Monoorganoverbindungen würden bei gleichartigen Strukturen noch freie Valenzen aufweisen; es kommt daher zur Bildung von käfigartigen Molekülen oder polymeren Blattstrukturen, die aus mehreren M–Y-Ringen gleicher oder unterschiedlicher Grösse zusammengesetzt sind.

In Fig. 2 sind derartige Käfig- und Blattstrukturen zusammengestellt, soweit sie bisher untersucht wurden. Da es sich um oligozyklische Strukturen handelt, soll nach einem Zusammenhang zwischen der Zahl der Atome, der Zahl der Ringe und deren Grösse gesucht werden:

Die Grundstrukturen können schematisiert als Polyeder dargestellt werden, wobei als Ecken die Metallatome (wegen ihrer drei freien Valenzen) und als Kanten die Chalkogenatome angesehen werden können. Für ein Molekül  $(RM)_{2n}Y_{3n}$  liegen dann  $2n$  Ecken und  $3n$  Kanten vor. Nach dem Eulerschen Polyedersatz "Ecken + Flächen = Kanten + 2" ergibt sich die Zahl der Flächen (= Zahl der M–Y-Ringe) zu  $n + 2$ . Jedes Metallatom gehört nun zu drei Ringen, entsprechend jedes Chalkogenatom zu zweien. Beim Abzählen der Ringatome erhält man  $3 \times 2n$  (Metall) +  $2 \times 3n$  (Chalkogen) =  $12n$  Atome, wobei die Atome drei-bzw. zweifach gezählt sind. Für das Molekül  $(t\text{-BuGe})_6\text{O}_9$  ( $n = 3$ ) zum Beispiel ergeben sich somit fünf Ringe und 36 Atome.

Man kann nun aus der Zahl der Ringe und der Gesamtzahl der Ringatome eine mittlere Ringgrösse  $12n/(n + 2)$  errechnen. Diese könnte theoretisch durch mehrere Kombinationen von Ringen erreicht werden; einige wurden bei den entsprechenden Strukturbestimmungen bereits diskutiert, z. B. für  $n = 6$  mit der mittleren Ringgrösse 9: vier Zehnringe und vier Achtringe oder zwei Zwölfringe und sechs Achtringe [13,14]. Bei den bisher untersuchten Strukturen hat sich allerdings gezeigt, dass die gefundenen Ringgliederzahlen mit der mittleren Ringgrösse übereinstimmen bzw. möglichst nahe an diesem Wert liegen (Tabelle 5). Aus chemischen Gründen sollten nämlich die Ringgrößen gleich oder nur wenig voneinander verschieden sein, weil dann an gleichen Atomsorten etwa gleich grosse Bindungswinkel möglich sind.

TABELLE 5  
BAUPRINZIPIEN DER SESQUICHALKÖGENIDE

Molekülgerüst (Fig. 2)	A	B	C	D	E	F
$n$	2	3	4	5	6	$\infty$
Zahl der Ringe ( $n + 2$ )	4	5	6	7	8	$\infty$
Summe der Ringatome ( $12n$ )	24	36	48	60	72	$\infty$
Mittelwert der Ringgrössen ( $12n/(n + 2)$ )	6	7.2	8	8.6	9	12
Sechsringe	4	2	—	—	—	—
Achtringe	—	3	6	5	4	—
Zehnringe	—	—	—	2	4	—
Zwölfringe	—	—	—	—	—	$\infty$

Unter diesen Voraussetzungen sollten für  $n = 7, 8$  und  $9$  Kombinationen aus Acht- und Zehnringen und für  $n = 10$  nur Zehnringe die Molekülgerüste bilden, während bei grösserem  $n$  auch Zwölfringe beteiligt sein müssten. Als Beispiel für eine polymere Struktur wurde bei Carboxyethylgermanium-sesquioxid die Ringgrösse 12 gefunden; sie resultiert aus  $\lim_{n \rightarrow \infty} 12n/(n + 2) = 12$ .

Tabelle 6 zeigt, dass vor allem die Winkel an den Chalkogenatomen die Grösse des Käfigmoleküls bestimmen:

Sulfide, Selenide und Telluride zeigen Winkel von etwa  $100$  bis  $105^\circ$  und bilden die Adamantanstruktur ( $n = 2$ ).

Germaniumoxide haben Winkel von ca.  $130^\circ$  ( $n = 3$  und polymere Struktur).

Bei Siliciumoxiden sind die Winkel ca.  $150^\circ$ ; hier werden grössere Moleküle ( $n > 3$ ) gebildet.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von  $7.3$  g  $t\text{-BuGeCl}_3$  [4] in  $200$  ml Xylol werden unter Rühren

TABELLE 6  
BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND -WINKEL ( $^\circ$ ) (MITTELWERTE) IN DEN BISHER UNTERSUCHTEN SESQUICHALKÖGENIDEN (RM) $_{2n}Y_{3n}$

		M-Y	Y-M-Y	M-Y-M	Lit.
$n = 2$	(MeSi) $_4S_6$	212.8	111.8	104.6	[15]
	(MeGe) $_4S_6$	221.6	111.8	104.6	[16]
	(MeSn) $_4S_6$	239.1	111.3	105.7	[17]
	(MeSn) $_4Se_6$	253.0	112.5	102.9	[18]
$n = 3$	( $t\text{-BuGe}$ ) $_6O_9$	175.7	108.3	131.5	
$n = 4$	(MeSi) $_8O_{12}$	161.3	110.9	145.2	[19]
	(ViSi) $_8O_{12}^a$	159.6	108.3	150.1	[20]
	(AlSi) $_8O_{12}^b$	161.8	108.3	150.8	[21]
	(PhSi) $_8O_{12}$	161.2	109.0	149.2	[22,23]
$n = 5$	(MeSi) $_{10}O_{15}$	160.4	109.1	153.5	[24]
$n = 6$	(PhSi) $_{12}O_{18}$	161.1	108.8	151.3	[13]
$n = \infty$	(CxeGe) $_{2n}O_{3n}^c$	175.4	105.6	129.6	[6]

<sup>a</sup> Vinyl  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ . <sup>b</sup> Allyl  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ . <sup>c</sup> Carboxyethyl  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

3.6 g Natriumhydroxid, in 80 ml Wasser gelöst, zugetropft. Es wird 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die beiden Phasen getrennt, und die organische Phase wird eingengt. Das weiße Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert (Ausbeute 70%, Fp. 255°C Zersetzung).

(*t*-BuGe)<sub>6</sub>O<sub>9</sub>, Gef.: C, 31.27; H, 5.95; Ge, 47.10; O, 16.00%. C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Ge<sub>6</sub>O<sub>9</sub>, ber.: C, 31.26; H, 5.90; Ge, 47.23; O, 15.61%.

<sup>1</sup>H-NMR: δ 1.22 ppm; <sup>13</sup>C-NMR: δ 26.7 ppm (primäre C-Atome), δ 30.4 ppm (quartäre C-Atome).

Bei dem Massenspektrum stimmen bei dem Molekülion und den auftretenden Fragmenten die beobachteten und berechneten Isotopenverteilungen jeweils überein. Die Germanium-Sauerstoffschwingungen liegen im IR-Spektrum bei 870vs und 500s cm<sup>-1</sup>.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 P.G. Harrison, M.J. Begley und K.C. Molloy, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 213.
- 2 H. Puff, W. Schuh, R. Sievers und R. Zimmer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 591.
- 3 H. Puff, E. Friedrichs und F. Visel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 477 (1981) 50.
- 4 H. Puff, S. Franken, W. Schuh und W. Schwab, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 33.
- 5 H. Puff, I. Bung, E. Friedrichs und A. Jansen, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 23.
- 6 M. Tsutsui, N. Kakimoto, D.D. Axtell, H. Oikawa und K. Asai, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8287.
- 7 W. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Verlag Leopold Voss, Leipzig, 1934; W. Schuh, Dissertation, Bonn, 1982.
- 8 P. Main, MULTAN80, York, 1980.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 10 C.K. Johnson, ORTEP, Oak Ridge 1965, bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.
- 11 R. Hundt, KPLLOT, Bonn.
- 12 L. Ross und M. Dräger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 615.
- 13 W. Clegg, G.M. Sheldrick und N. Vater, *Acta Cryst.*, B 36 (1980) 3162.
- 14 J.F. Brown Jr., L.H. Vogt und P.I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1120.
- 15 J.C.J. Bart und J.J. Daly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 2063.
- 16 R.H. Benno und C.J. Fritchie Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 543.
- 17 D. Kobelt, E.F. Paulus und H. Scherer, *Acta Cryst.*, B 28 (1972) 2323.
- 18 A. Blecher, M. Dräger und B. Mathiasch, *Z. Naturforsch.*, B, 36 (1981) 1361.
- 19 K. Larsson, *Ark. Kemi*, 16 (1980) 203.
- 20 I.A. Baidina, N.V. Podberezskaya, V.I. Alexeev, T.N. Martynova, S.V. Borisov und A.N. Kanev, *Zh. Strukt. Khim.*, 20 (1979) 648.
- 21 N.V. Podberezskaya, I.A. Baidina, V.I. Alexeev, S.V. Borisov und T.N. Martynova, *Zh. Strukt. Khim.*, 22 (1981) 116.
- 22 M.A. Hossain, M.B. Hurtshouse und K.M.A. Malik, *Acta Cryst.*, B 35 (1979) 2258.
- 23 V.E. Shklover, Yu.T. Struchkov, N.N. Makarova und K. Andrianov, *Zh. Strukt. Khim.*, 19 (1978) 1107.
- 24 I.A. Baidina, N.V. Podberezskaya, S.V. Borisov, V.I. Alexeev, T.N. Martynova und A.N. Kanev, *Zh. Strukt. Khim.*, 21 (1980) 125.