

metallorganischen Chemie des schweren Erdalkalimetalls Calcium erwarten; hier sei auf die erfolgreiche Untersuchung von Lithium-trimethylstannanid verwiesen^[17].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem und wasserfreiem Argon durchgeführt (BTS-Katalysator, P_4O_{10}). Man röhrt 0.4 g destilliertes Calcium (10 mmol, 24% Überschub) und 2.5 g Hexamethyldistannan (7.6 mmol) in 30 mL THF drei Tage bei Raumtemperatur. Nach dem Abtrennen aller Feststoffe (Calciumüberschub) destilliert man alle im Vakuum flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur ab. Der Rückstand wird in THF/n-Pentan aufgenommen. Bei -60°C kristallisiert 1 in Form farbloser Quader aus. Ausbeute: 3.0 g (4.6 mmol) 61%. – Schmp. $92\text{--}93^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung, unter Argon). – IR (Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben): $\nu = 1309$ (w), 1295 (w), 1245 (vw), 1172 (w), 1149 (w), 1074 (w), 1032 (vs), 918 (s), 878 (vs), 722 (vs), 678 (m), 463 (vs), 231 (s), 210 (m), 175 cm^{-1} (m). – Raman (am Einkristall): $\nu = 1034$ (w), 920 (w), 889 (w), 723 (m), 678 (vw), 472 (s), 463 (vs), 175 (s), 69 cm^{-1} (m). – Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 6. Februar 1994 [Z 6680]

- [1] K. Mochida, T. Yamanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 3429.
- [2] S. Oda, K. Hisatani, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 03 68.606 1991; Chem. Abstr.* **1991**, *115*, 233 143g.
- [3] M. Westerhausen, T. Hildenbrand, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 1.
- [4] K. Kobayashi, M. Kawanisi, T. Hitomi, S. Kozima, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 299.
- [5] a) P. G. Harrison, S. E. Ulrich, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5398; b) J. D. Kennedy, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 983, c) K. Kobayashi, M. Kawanisi, S. Kozima, T. Hitomi, H. Iwamura, T. Sugawara, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, 315; d) B. Mathiasch, U. Kunze, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *75*, 209.
- [6] Kristallstrukturanalyse von 1: $\text{CaSn}_2\text{O}_4\text{C}_{22}\text{H}_{50}$, $M = 656.08 \text{ g mol}^{-1}$, farblose Quader ($0.45 \times 0.45 \times 0.35 \text{ mm}$); triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2), $a = 943.0(1)$, $b = 991.3(1)$, $c = 1053.3(1) \text{ pm}$, $\alpha = 62.75(1)^{\circ}$, $\beta = 71.09(1)^{\circ}$, $\gamma = 63.58(1)^{\circ}$, $V = 0.7749(1) \text{ nm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.406 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 334$, $\mu = 1.797 \text{ mm}^{-1}$; Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer. Bei -100°C wurden bei graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ nm}$, ω -Scan, $4.4 < 2\theta < 58.0$) 4133 Intensitäten gesammelt, 3896 symmetriuneunabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.026$) wurden bei der Lösung (Patterson-Synthese, Differenz-Fourier-Synthesen) und Verfeinerung der Struktur (Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung mit voller Matrix an F^2 -Werten, SHELXL-93 [18], weder Extinktions- noch Absorptionskorrektur) verwendet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden unter Vorgabe der Tetraederwinkel an den Kohlenstoffatomen berechnet. Die Rechnungen konvergierten bei $wR2 = 0.1254$ für 3895 Reflexe und 167 Variable ($R1 = 0.0489$ für 3331 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Eine zum Abschluß gerechnete Differenz-Fourier-Synthese wies in der Nähe des Zinnatoms eine Restelektronendichte von +1661 und -1882 e nm^{-3} auf. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58218 angefordert werden.
- [7] P. Eckerlin, E. Leicht, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1960**, *307*, 145.
- [8] M. L. Fornasini, E. Franceschi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 3476.
- [9] P. Eckerlin, H. J. Meyer, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *281*, 322.
- [10] a) E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1933**, *39*, 86; b) K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1955**, *46*, 43.
- [11] A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Bel'skii, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *115*, 121.
- [12] R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 696.
- [13] J. A. K. Howard, S. C. Kellett, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2332.
- [14] a) L. O. Brockway, H. O. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2036; b) A. F. Wells, *J. Chem. Soc.* **1949**, *55*; c) R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 602; d) M. Nagashima, H. Fujii, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 3708.
- [15] D. Reed, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1539; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1459.
- [16] T. Birchall, J. A. Vetrone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 877.
- [17] a) D. D. Davis, C. E. Gray, *Organomet. Chem. Rev. Sect. A* **1970**, *6*, 283; b) T. Sato, *Synthesis* **1990**, 259; c) M. Pereyre, J.-P. Quintard, A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*, Butterworths, London, 1987; d) P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Chapman & Hall, London, 1989.
- [18] G. M. Sheldick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, 1993.

Synthese und Struktur der ersten Titan(IV)- α -Aminosäure-Komplexe**

Thomas M. Klapötke, Hartmut Köpf,
Inis C. Tornieporth-Oetting* und Peter S. White*

Metallocendichloride $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}$) sind genauso wie *cis*-Diammildichlorplatin(II) aufgrund ihrer cytostatischen Aktivität seit längerem von großem Interesse^[1]. Obwohl zahlreiche biologische Experimente eine Hemmung der DNA-Synthese durch Metallocendichloride belegen, konnten unter physiologischen Bedingungen bisher keine Titan(IV)-Modellkomplexe mit biologisch relevanten Liganden dargestellt werden^[1]. Lediglich in nichtwässrigen Lösungsmitteln wie THF oder Toluol gelang ausgehend von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ die Synthese einiger weniger Titan(IV)-Modellkomplexe sowie einiger Titan(III)-Komplexe, wobei diese nur wenig Bedeutung haben, da eine Reduktion von Titan(IV) in biologischen Systemen sehr unwahrscheinlich ist^[1, 5]. Allerdings konnte kürzlich eine direkte DNA-Metall-Bindung in $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Komplexen mit ICP-Spektroskopie (ICP = Inductive Coupled Plasma) nachgewiesen werden^[6]. Im Gegensatz dazu sind von Platin(II) zahlreiche in wässrigen Systemen stabile Modellkomplexe synthetisiert worden^[7]. Einige Autoren kamen zu der Annahme, daß nicht der Titanocen-Komplex, sondern durch Zersetzung freigesetztes Cyclopentadien cancerostatisch wirkt^[8], wobei wenig später durch In-vivo-Experimente gezeigt werden konnte, daß weder Cyclopentadien ($C_5\text{H}_6$) noch dessen Dimer ($C_{10}\text{H}_{12}$) als eigentlich wirksame antiproliferative Komponente bei Applikation entsprechender tumorhemmender Komplexe von Nicht-Platinmetallen in Frage kommen^[9]. Da die ausgeprägten tumorhemmenden Eigenschaften von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in den letzten Jahren in immer mehr Fällen belegt werden konnten (z.B. gegen Ehrlich-Ascites-Tumor, Sarcom 180, Melanom B16, Colon-38-Carcinom sowie bestimmte heterotransplantierte Humanumoren)^[1, 9], erschien uns die gezielte Synthese eines Titanocen-Modellkomplexes mit natürlich vorkommenden Liganden besonders wichtig. Das Koordinationsverhalten von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ gegenüber Aminosäuren ist nur wenig untersucht, und bislang sind keine Titanocen- α -Aminosäure-Komplexe dargestellt und strukturell charakterisiert worden^[10]. Im Gegensatz dazu ist das Koordinationsverhalten von Pt^{II} - wie auch von Pd^{II} -Verbindungen gegenüber Aminosäuren mit multinuclearer NMR-Spektroskopie ausführlich untersucht worden^[11, 12]. Danach koordinieren Aminosäuren sowohl an Pt^{II} - als auch Pd^{II} -Verbindungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der wässrigen Reaktionslösungen sowohl über Stickstoff als auch über Sauerstoff oder als Chelatliganden über Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig^[11, 12]. Viele Pd^{II} -Aminosäure-Komplexe des letzteren Typs konnten durch Röntgenbeugung strukturell charakterisiert werden^[13].

[*] Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Prof. Dr. H. Köpf

Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität, Sekr. C2
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin

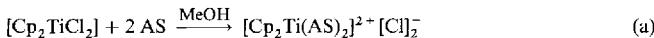
Telefax: Int. + 30/314-22168

Dr. P. S. White

Department of Chemistry, University of North Carolina
Chapel Hill, NC 27599 (USA)
Telefax: Int. + 919/962-2388

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO (CRG 920034) gefördert. Wir danken Prof. Dr. J. Passmore für die Ermöglichung der Aufnahme von $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. M. Kempf für die Aufnahme des DCI-Massenspektrums. Beiden Gutachtern danken wir für wertvolle Hinweise.

Wir berichten hier erstmals über Titanocen- α -Aminosäure-Komplexe des Typs $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{AS})_2]^{2+} [\text{Cl}]^-$ ($\text{AS} = \alpha$ -Aminosäure), die ausgehend vom biologisch relevanten $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ hergestellt wurden. Während $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ in wäßrigen Systemen langsam hydrolysiert^[14] und mit Aminosäuren wie Glycin nicht den gewünschten Titanocen-Aminosäure-Komplex liefert^[14, 15], entstehen bei der Umsetzung von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ mit der Aminosäure im Molverhältnis 1:2 im wasserähnlichen Lösungsmittel Methanol, das dabei nicht wasserfrei zu sein braucht, die leuchtend orangefarbenen Komplexe **1–3** [Gl. (a)] in guten Ausbeuten.



- 1: AS = $-\text{O}_2\text{CCH}_2\text{NH}_3^+$ = Glycin
 2: AS = $-\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{NH}_3^+$ = L-Alanin
 3: AS = $-\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_3^+$ = 2-Methylalanin

Die Komplexe **1–3** sind bei Raumtemperatur stabile, gegenüber Luft und Feuchtigkeit unempfindliche Feststoffe. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in D_2O aufgenommen, wobei **1** eine deutliche Tieffeldverschiebung für die Protonen am α -C-Atom der koordinierten Aminosäure im Vergleich zu der freien Aminosäure aufweist (1: $\delta(\text{CH}_2) = 3.68$, Glycin; $\delta(\text{CH}_2) = 3.38$). Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** zeigt ebenfalls eine deutliche Tieffeldverschiebung für das am α -C-Atom gebundene Proton, die Signale der Methylprotonen in **2** wie auch in **3** sind dagegen nur wenig zu tieferem Feld verschoben (2: $\delta(\text{CH}) = 3.87$, $\delta(\text{CH}_3) = 1.40$, L-Alanin: $\delta(\text{CH}) = 3.63$, $\delta(\text{CH}_3) = 1.35$, 3: $\delta(\text{CH}_3) = 1.52$, 2-Methylalanin: $\delta(\text{CH}_3) = 1.47$). Die Signale der Ammonium-Gruppe werden weder in den ^1H -NMR-Spektren von **1–3** noch in den Spektren der freien Aminosäure beobachtet; in den ^{14}N -NMR-Spektren erscheinen die entsprechenden Signale jedoch erwartungsgemäß. Auffällig in den IR-Spektren von **1–3** ist das Auftreten einer sehr intensiven Bande für die asymmetrische $\nu(\text{COO})$ -Schwingung, sowie einer mittelstarken Bande für die symmetrische $\nu(\text{COO})$ -Schwingung. Entsprechend den Beobachtungen von Nakamoto et al. von Metall-Aminosäure-Komplexen erscheint bei den Komplexen **1–3** $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ bei höherer, $\nu_s(\text{COO})$ bei niedriger Wellenzahl verglichen mit den freien Aminosäuren^[16]. Eine ausführliche Diskussion der Schwingungsspektren (IR, Raman) sowie weitere experimentelle Daten (MS, UV) werden wir in Kürze publizieren.

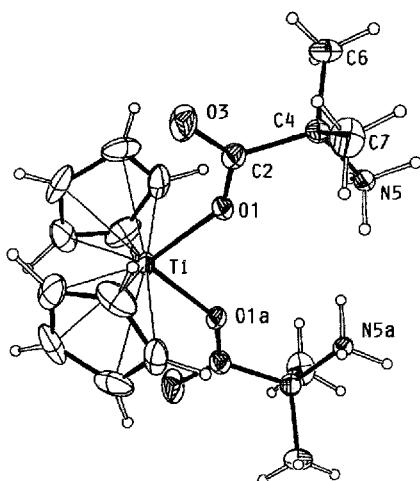


Abb. 1. Struktur des Kations in **3** [17a–f]. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Ti-O1 1.9610(19), O1-C2 1.286(4), C2-O3 1.210(4); O1-Ti-O1a 90.75(8), Ti-O1-C2 141.21(19), O1-C2-O3 125.1(3). Wasserstoffpositionen berechnet [17a–f].

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels einer wäßrigen Lösung von **3** konnten orangefarbene Kristalle erhalten werden, die für eine Strukturbestimmung geeignet waren^[17a–f]. Die Struktur des Kations in **3** ist in Abbildung 1 dargestellt.

Das Kation in **3** enthält ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Titanzentrum und weist annähernd C_2 -Symmetrie auf. Die Cp-Ringe sind eklipitsch angeordnet. Der Ti-O-Abstand weist mit 1.961 Å den für eine Einfachbindung erwarteten Wert auf ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{TiO}) = 1.98$ Å)^[18] und entspricht dem anderer O-koordinierter Titanocene^[19]. Der C2-O3-Abstand (1.21 Å) entspricht etwa der Doppelbindungsänge in R_2CO ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)^[20], dagegen ist der O1-C2-Abstand mit 1.286 Å deutlich kürzer als C-O-Einfachbindungsängen in Alkoholen ($d(\text{C-O}) = 1.42$ Å)^[21]. Wie auch ein unlängst beschriebener Triphenylphosphin(hippurato)gold(I)-Komplex^[22] ist **3** eines der wenigen Beispiele, in denen die Aminosäure ausschließlich über das O-Atom am Metallzentrum koordiniert ist^[23].

Erstmals konnten mit **1–3** monomere Titanocen- α -Aminosäure-Komplexe synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden. Polymere Titanocen- und Pt^{II}-Komplexe von Aminosäuren sind zwar bekannt, konnten allerdings strukturell nicht eindeutig charakterisiert werden^[24]. Aufgrund der sehr guten Wasserlöslichkeit von **1–3** und der möglicherweise geringen Toxizität wollen wir prüfen, ob diese Komplexe wie die Ausgangsstoff $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ cytostatisch aktiv sind.

Experimentelles

8 mmol (2.0 g) $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ werden mit 16 mmol Aminosäure (Glycin: 1.20 g, L-Alanin: 1.43 g, 2-Methylalanin: 1.65 g) in 10 mL MeOH bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete orangefarbene Feststoff **1**, **2** bzw. **3** wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet (**1**: 2.65 g, 83 %, $T_{\text{Zers.}} > 160$ °C; **2**: 1.43 g, 38 %, $T_{\text{Zers.}} > 100$ °C; **3**: 3.30 g, 93 %, $T_{\text{Zers.}} > 240$ °C).

- 1: ^1H -NMR (60 MHz, D_2O , 25 °C, D_2O int.): $\delta = 6.57$ (s, 10 H, Cp), 3.68 (s, 4 H, CH_2); ^{14}N -NMR (28.90 MHz, D_2O , 25 °C, MeNO_2): $\delta = -352.1$ (s, NH_3^+); IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1655$ vs ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1368/1362 ($\nu_s(\text{COO}^-)$), 523 ms ($\nu(\text{TiO})$); Raman (60 mW, 25 °C): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1443$ (1) ($\omega(\text{CC})$, Cp, $\delta(\text{CH}_2)$), 1131 (6) ($\delta(\text{CH})$, Cp, $\gamma(\text{NH}_3^+)$), 425 (3) ($\nu(\text{TiCp})$), 360 (6) ($\nu(\text{TiCp})$), 307 (2), 265 (10), 154 (1).
- 2: ^1H -NMR (60 MHz, D_2O , 25 °C, D_2O int.): $\delta = 6.62$ (s, 10 H, Cp), 3.87 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2 H, CH), 1.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 6 H, CH_3); ^{14}N -NMR (28.90 MHz, D_2O , 25 °C, MeNO_2): $\delta = -339.8$ (s, NH_3^+); IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1660$ vs ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1375 ($\nu_s(\text{COO}^-)$); Raman (60 mW, 25 °C): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1133$ (5) ($\delta(\text{CH})$, Cp, $\nu(\text{CCN})$, 828 (1) ($\gamma(\text{CH})$, CP), 425 (3) ($\nu(\text{TiCp})$), 366 (5) ($\nu(\text{TiCp})$), 261 (10), 143 (3).
- 3: ^1H -NMR (60 MHz, D_2O , 25 °C, D_2O int.): $\delta = 6.62$ (s, 10 H, Cp), 1.52 (s, 12 H, CH_3); ^{14}N -NMR (28.90 MHz, D_2O , 25 °C, MeNO_2): $\delta = -327.9$ (s, NH_3^+); ^{15}N -NMR (40.54 MHz, D_2O , 25 °C, MeNO_2): $\delta = -329.5$ (q, $^1J(\text{N,H}) = 18$ Hz, NH_3^+); IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1655$ vs ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1383 ($\nu_s(\text{COO}^-)$); Raman (60 mW, 25 °C): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1132$ (2) ($\delta(\text{CH})$, Cp), 425 (2) ($\nu(\text{TiCp})$), 385 (2), 363 (5) ($\nu(\text{TiCp})$), 266 (10); DCL-MS m/z : 384, $[\text{Cp}_2\text{Ti}(2\text{-Methylalanin})_2]^+$. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}$: **1**; **3**; $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$: **2**).

Eingegangen am 7. März 1994 [Z 6734]

- [1] P. Köpf-Maier, H. Köpf in *Structure and Bonding*, Springer, Berlin, **1988**, zit. Lit.
- [2] D. Cozak, A. Mardhy, A. Morneau, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 751.
- [3] C. J. Cardin, A. Roy, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *107*, L33.
- [4] A. Beauchamp, D. Cozak, A. Mardhy, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *92*, 191.
- [5] *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 30 (Hrsg.: H. Sigel, A. Sigel), Dekker, New York, **1994**.
- [6] M. L. McLaughlin, J. M. Cronan, Jr., T. R. Schaller, R. D. Snelling, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8949.
- [7] a) S. J. Lippard, *Science* **1982**, *218*, 1075; b) Überichtartikel: *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 731, zit. Lit.; c) M. E. Howe-Grant, S. J. Lippard in *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 11 (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1980**, S. 63.
- [8] K. Döpert, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, 351.
- [9] P. Köpf-Maier, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 167.
- [10] U. Thewalt in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Ti. *Organotitanium Compounds*, Part 3 (Hrsg.: A. Slowisch), 8. Aufl., Springer, Berlin, **1984**.
- [11] T. G. Appleton, J. R. Hall, S. F. Ralph, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 673.
- [12] T. G. Appleton, A. J. Bailey, D. R. Bedgood, Jr., J. R. Hall, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 217.
- [13] L. D. Pettit, M. Bezer, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 97, zit. Lit.

- [14] a) H. Köpf, S. Grabowski, R. Voigtländer, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 185; b) J. H. Toney, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 947.
 [15] H. Köpf, unveröffentlicht.
 [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1986**, Kap. 3, zit. Lit.
 [17] a) Kristallstrukturdaten von 3: $M = 455.23$, monoklin, $C2/c$, $a = 9.0630(11)$, $b = 28.173(3)$, $c = 8.8967(9)$ Å, $\beta = 96.379(9)^\circ$, $V = 2257.5(4)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.399$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 954.38$, Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.70930$ Å, $\mu = 0.64$ mm $^{-1}$, 3253 unabhängige Reflexe, davon 2006 unabhängige Reflexe und 1487 mit $I_{\text{net}} > 2.5 \sigma$. Meßbedingungen: $T = 25(3)^\circ\text{C}$, $\theta/2\theta$ -Modus, $2\theta_{\text{max.}} = 49.9^\circ$, Rigaku-AFC-6S-Diffraktometer. Die Struktur wurde gelöst und verfeinert mit 28 Atomen, 123 Parametern und 1487 der insgesamt 2006 Reflexe mit NRCVAX [17 b–f]. Alle Nicht-Wasserstoffatome konnten anisotrop verfeinert werden. $R_F = 0.042$, $R_w = 0.052$, GOF = 1.67, $F_0 > 2.5 \sigma(F)$, $R_F = \Sigma(F_0 - F_c)/\Sigma F_0$, $R_w = [\Sigma(w(F_0 - F_c)^2)/\Sigma w(F_c^2)]^{0.5}$, GOF = $[\Sigma(w(F_0 - F_c)^2)/(Zahl\ der\ Reflexe - Zahl\ der\ Parameter)]^{0.5}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerstellung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58138 angefordert werden; b) E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee,
- P. S. White, *J. Appl. Cryst.* **1989**, *22*, 384; c) *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch, Birmingham, **1974**; d) C. K. Johnson, *Ortep – A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program*, Technical Report ORNL-5138, Oak Ridge, 1976; e) Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 983; f) Y. Le Page, E. J. Gabe, *ibid.* **1979**, *12*, 464.
 [18] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1988**.
 [19] A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *328*, 87.
 [20] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**.
 [21] D. A. Johnson, *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **1982**.
 [22] P. G. Jones, R. Schelbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1338.
 [23] *Metal Ions in Biological Systems*, Vol. 8 (Hrsg.: H. Sigel), Dekker, New York, **1979**.
 [24] a) C. E. Carraher, Jr., L. G. Tisinger, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *65*, 29;
 b) C. E. Carraher, Jr., L. G. Tisinger, I. Lopez, M. Williams, *Biomimetic Polym.* **1990**, *71*; c) C. E. Carraher, Jr., L. G. Tisinger, W. H. Tisinger, *Polym. Sci. Technol. (Plenum)* **1986**, *33*, 225.

... meine
ANGEWANDTE
CHEMIE
 gehört ^{zu} mir !

Willy P., Doktorand,

neue Routen zur Spitzenforschung
 erkundend - zuverlässige Orientierung gibt
 ihm sein ganz persönliches Exemplar der
ANGEWANDTEN

Bestellen auch Sie gleich Ihr
 persönliches Abonnement der Angewandten!
 Anruf beim VCH-Leserservice genügt:
 0 62 01 / 606-199 (Fax -117).

VCH