

# Charge-Transfer-Komplexe von Metalldithiolenen mit Viologenen

Stefan Lahner, Yasuo Wakatsuki<sup>\*)</sup> und Horst Kisch\*

Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 24. November 1986

Charge-Transfer-Komplexe des Typs  $[ML_2]^{2-} \cdot [RV]^{2+}$  werden aus Viologenen ( $RV^{2+}$ ) und dianionischen Metalldithiolenen ( $[ML_2]^{2-}$ ; M = Zn, Cd, Hg; L = ein substituiertes 1,2-Ethenedithiolat) synthetisiert. Die Festkörperstruktur besteht aus getrennten Pseudosäulen tetraedrischer Metalldithiolene und verdrillter Viologene. Für intrakolumnare Wechselwirkungen gibt es keine Hinweise, für interkolumnare sprechen dagegen die kurzen Zn–H- und S–H-Abstände von 3.27 und 2.87 Å. UV-VIS-Spektren enthalten eine Ionenpaar-Charge-Transfer-Bande im Bereich von 460–660 nm ( $\epsilon = 400–1900$ ). Deren Lage wird hauptsächlich durch die Natur des Ethenedithiolat-Liganden festgelegt, welcher Verschiebungen von 70–200 nm induziert. Das Zentralmetall übt nur einen schwachen Einfluß aus. Die Bildungskonstanten der 1:1-Ionenpaare liegen im Bereich von 100–600 l mol<sup>-1</sup>. Spektrophotometrische Analysen deuten auf das Vorliegen weiterer Ionenassoziate unterschiedlicher Zusammensetzung.

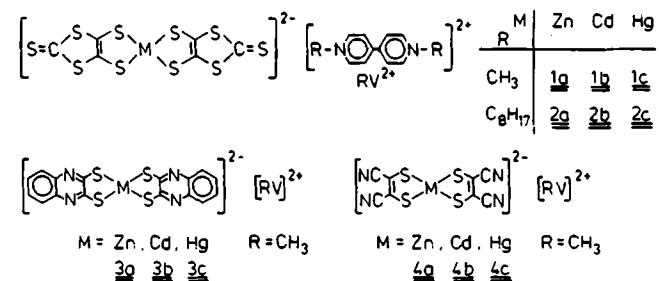
Die sensibilisierte Photoreduktion von Viologenen wie 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium ( $MV^{2+}$ ) wird gegenwärtig im Zusammenhang mit der Umwandlung und Speicherung von Lichtenergie intensiv untersucht<sup>1)</sup>. Als Sensibilisator fungiert dabei meistens Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II), dessen CTML-Zustand (charge transfer metal to ligand) durch  $MV^{2+}$  oxidativ gelöscht wird. Das dabei entstehende  $MV^{+}$  vermag Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid zu Ameisensäure zu reduzieren<sup>1,2)</sup>. Im Zuge unserer Arbeiten zur photokatalytischen Aktivität von Metalldithiolenen<sup>3)</sup> versuchen wir, die Photoreduktion von  $MV^{2+}$  nach dem Prinzip der statischen Sensibilisierung<sup>4)</sup> zu erreichen. Dazu wurden zunächst einige CT-Komplexe anionischer Metalldithiolene mit  $MV^{2+}$  und  $MV^{+}$  isoliert und strukturell charakterisiert<sup>5,6)</sup>. Im Fall von  $[Zn(mnt)]^{2-} \cdot [MV]^{2+}$  ( $mnt^{2-}$  = cis-1,2-Dicyan-1,2-ethenedithiolat) tritt eine in den Komponenten nicht vorhandene Absorptionsbande bei  $\lambda_{max} = 460$  nm auf, die einem CT-Übergang (Dianion → Dikation, Ionenpaar-CT-Übergang, IPCT) zugeordnet wurde. Blitzlichtphotolytische Anregung innerhalb dieser Bande führt zur Bildung von  $[MV^{+}]$  und  $[Zn(mnt)]^{-}$ <sup>5)</sup>. Ein ähnlicher photoinduzierter Elektronentransfer wurde auch mit in situ erzeugten CT-Komplexen von  $MV^{2+}$  mit Diethoxydithiophosphat bzw. p-Phenyldiamin beobachtet<sup>7,8)</sup>.

Bisher gibt es nur wenige isolierte Ionenpaar-CT-Komplexe von  $MV^{2+}$ . Strukturell charakterisierte sind neben  $[Ni(mnt)]^{2-} \cdot [MV]^{2+}$  und  $[Ni(ded)]^{2-} \cdot [MV]^{2+}$  ( $ded$  = cis-1,2-Diphenylethedithiolat)<sup>6)</sup> noch Halogeno- und Cyanometallate<sup>9,10)</sup>. Dagegen sind einige CT-Komplexe von Nickel- oder Platindithiolenen mit Tetrathiafulvalenen<sup>11,12)</sup>, Perylen<sup>13)</sup>, Tetramethyl-p-phenyldiamin (TMPP)<sup>14,15)</sup>, Cycloheptatrien<sup>16)</sup>, mit 1-Ethyl-4-(methoxycarbonyl)pyridinium (RPy<sup>-</sup>)<sup>17)</sup>, Phenazin<sup>18)</sup>, Phenothiazin<sup>18)</sup> und N-Methylphenazin<sup>19)</sup> strukturell bekannt.

## Charge Transfer Complexes of Metal Dithiolenes with Viologens

Charge transfer complexes of the type  $[ML_2]^{2-} \cdot [RV]^{2+}$  are prepared from viologens ( $RV^{2+}$ ) and dianionic metal dithiolenes ( $[ML_2]^{2-}$ ; M = Zn, Cd, Hg; L = a substituted 1,2-ethenedithiolate). The solid state structure consists of separated pseudocolumns of tetrahedral metal dithiolenes and twisted viologens. While there is no evidence for short contacts within a column, an intercolumnar interaction is indicated by Zn–H and S–H distances of 3.27 and 2.87 Å, respectively. UV-VIS spectra exhibit an ion pair charge transfer band in the range of 460–660 nm ( $\epsilon = 400–1900$ ). Its location is predominantly determined by the nature of the ethenedithiolate ligand inducing shifts of 70–200 nm while the metal has only a weak influence. Formation constants of the 1:1 ion pairs are in the range of 100–600 l · mol<sup>-1</sup>. Spectrophotometric analysis reveals the presence of further adducts with different composition.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Eigenschaften weiterer CT-Komplexe aus den Viologenen  $MV^{2+}$ ,  $OV^{2+}$  (1,1'-Diethyl-4,4'-bipyridindium) und Metalldithiolenen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers, welche die Liganden  $mnt^{2-}$ , 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat (ddt<sup>2-</sup>) und 2,3-Chinoxalindithiolat (qdt<sup>2-</sup>) enthalten.



## Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe **1a**–**4c** werden in methanolischer Lösung durch Zugabe von  $MVCl_2 \cdot 3 H_2O$  bzw.  $OVBr_2$  zum entsprechenden Tetrabutylammoniumkomplex<sup>5,6)</sup> dargestellt. Dabei ergibt sich bei **1a**–**c** bzw. **2a**–**c** eine Farbänderung von Rot nach Tiefrotviolettblau bzw. Braun, bei **3a**–**c** von Dunkelgelb nach Rot bzw. Braun. CT-Komplexe mit  $MV^{2+}$  als Gegenion lösen sich nur in DMSO gut, solche mit  $OV^{2+}$  auch in Aceton.

Die elektronischen Absorptionsspektren der neuen Komplexe entsprechen denen der ihnen zugrunde liegenden Tetrabutylammoniumkomplexe<sup>20)</sup> mit Ausnahme einer neuen, breiten Bande im Bereich von 448 bis 672 nm (Tab. 1,

<sup>\*)</sup> Permanente Adresse: The Institute of Physical and Chemical Research, Wako-shi, Saitama, 351 Japan.

Abb. 1), welcher auf Grund der folgenden Eigenschaften IPCT-Charakter zugeordnet wird.

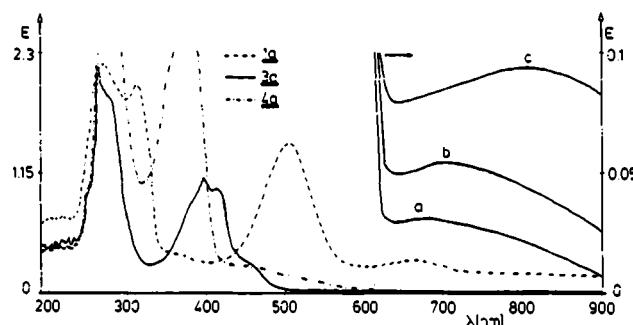


Abb. 1. UV-VIS-Spektren von **1a**, **3a** und **4a** in DMSO bzw. von **2a** in (a) DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), (b) DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:1) und (c) DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:3)

In den Lösungsspektren (DMSO) der Komplexe mit ddt<sup>2-</sup>- und mnt<sup>2-</sup>-Liganden, wie zum Beispiel **1a** bzw. **4a**, liegt die Bande um 178 bzw. 80 nm bathochrom verschoben in bezug auf die energetisch niedrigste Bande des entsprechenden Zinkdithiolens mit Tetrabutylammonium als Gegenion. Enthalten die Komplexe qdt<sup>2-</sup> als Liganden, erscheint die IPCT-Bande als Schulter und die Verschiebung beträgt nur mehr 50 nm. Wird die Lösungsmittelpolarität durch Zumischen von Dichlormethan oder Chloroform erniedrigt, verschiebt sich die IPCT-Bande bathochrom, während die Lagen der anderen Banden, die im wesentlichen Intraligandcharakter besitzen<sup>20</sup>, konstant bleiben (Tab. 1). Dies steht im Einklang mit einer Ladungsübertragung vom Metalldithiol zu den Viologen. Im Gegensatz zu den Liganden hat das Zentralatom nur einen geringen Einfluß. So ist die Bande in den Cadmium- bzw. Quecksilberkomplexen im Vergleich zu den Zinkkomplexen um etwa 5 bzw. 10 nm bathochrom verschoben. Wegen der großen Halbwertsbreite läßt sich der Effekt im Fall der mnt-Komplexe **4** nicht mehr eindeutig feststellen (Abb. 1). In den vergleichbaren Ionenpaaren [MBr<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>·[MV]<sup>2+</sup>, M = Zn, Cd, Hg, sind die Verschiebungen etwa doppelt so groß<sup>21</sup>.

Eine quantitative Korrelation der IPCT-Energien mit den Redoxpotentialen der Dithiolenkomponenten, wie sie für Pyridiniumsalze von Übergangsmetalldithiolen<sup>17</sup> und gemischt valente Ionenpaare des Typs [M<sup>II</sup>-(CN)<sub>6</sub>Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(L)]<sup>-</sup> (M = Fe, Ru, Os; L = pyr)<sup>22</sup> gefunden wurde, ist hier nicht durchführbar, da die verwendeten Metalldithiolene weder in Form der CT-Komplexe, noch als Tetrabutylammoniumsalze reversibel oxidiert werden. In beiden Fällen erscheinen im cyclischen Voltammogramm die Oxidationsstufen bei 0.18 (**2a**), 0.58 (**3a**) und 0.60 V (**4a**) (vs. NHE). In derselben Reihe verschiebt sich das Maximum der IPCT-Bande von 660 über 448 zu 460 nm. Die hypsochrome Verschiebung im Fall von **2a** → **3a** steht mit der schwereren Oxidierbarkeit des Metalldithiolens in **3a** im Einklang, wenn man annimmt, daß der Abstand der Redoxkomponenten in beiden CT-Ionenpaaren etwa gleich groß ist. Die geringe bathochrome Verschiebung beim Übergang **3a** → **4a** dürfte dagegen auf der Verkleinerung dieses Abstandes beruhen, da der kleinere mnt-Ligand eine bessere Annäherung an das Viologen ermöglichen sollte. Neben der irreversiblen Stufe der Dithiolenkomponente enthalten die cyclischen Voltammogramme von **2a**, **3a** und **4a** noch die reversiblen Stufen der Viologenkomponente, deren Redoxpotentiale gegenüber denen der entsprechenden Halogenidsalze nicht verschoben sind.

Die geringe Extinktion der IPCT-Banden in den Lösungsspektren deutet auf eine weitgehende Dissoziation des Ionenpaars. In den diffusen Reflexionsspektren fester Proben treten die Banden dagegen wesentlich intensiver auf (Abb. 2). Die Auflösung der Festkörperspektren wird besser, wenn fein verriebene Proben in Absorption vermessen werden. Es zeigt sich, daß mindestens drei IPCT-Banden vorliegen. Diese können von einem einzigen 1:1-Ionenpaar, einem Isomeren mit unterschiedlicher relativer Orientierung von Donor zu Akzeptor und von höheren Addukten stammen. Für die beiden letzten Möglichkeiten spricht die Festkörperstruktur von **4a** und der Befund, daß die im Festkörperspektrum bei 530 nm auftretende Bande im Lösungsspektrum erst bei größeren Konzentrationen ( $\geq 5 \cdot 10^{-4}$  M) sichtbar wird.

Tab. 1. Bildungskonstanten *K* und spektroskopische Daten der CT-Komplexe **1a**–**4c**

	<i>K</i> <sup>a)</sup> [l · mol <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$ <sup>a)</sup> [l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]	b)	c)	a)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{IPCT}}$ [nm] <sup>e)</sup>	n)	
<b>1a</b>	556	556	655	688	709	755	670	500 sh, 550, 660, 810
<b>1b</b>	189	1053	660	—	—	—	—	—
<b>1c</b>	103	1212	663	—	—	—	—	500 sh, 550 sh, 630, 780
<b>2a</b>	641	585	660	680	695	802	690	500 sh, 550, 660, 800
<b>2b</b>	208	1923	665	—	—	—	—	—
<b>2c</b>	—	—	672	—	—	—	—	—
<b>3a</b>	—	—	448 sh	451	454	457	460	—
<b>3b</b>	—	—	452 sh	—	—	—	—	—
<b>3c</b>	—	—	456 sh	—	—	—	—	—
<b>4a</b>	683	404	460	516	524	570	470, 530	480 sh, 550 sh, 630, 780
<b>4b</b>	592	465	460	—	—	—	—	—
<b>4c</b>	439	538	470 sh	—	—	—	—	480 sh, 510 sh, 570, 650, 800

<sup>a)</sup> DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:1). — <sup>b)</sup> DMSO. — <sup>c)</sup> DMSO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1). — <sup>d)</sup> DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:3). — <sup>e)</sup> Festkörper (Reflexion). — <sup>f)</sup> Festkörper (Absorption).

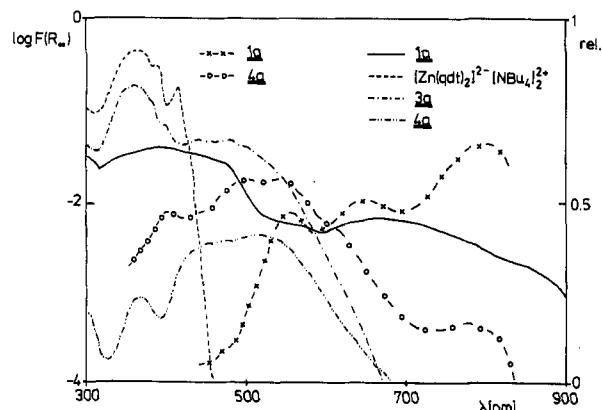


Abb. 2. Diffuse Reflexionsspektren von **1a**, **3a**, **4a** und  $[\text{Zn}(\text{qdt})_2]^{2-} \cdot [\text{NBu}_4]^{2-}$  sowie Absorptionsspektren fester Proben von **1a** und **4a** ( $-x-x-$  und  $-o-o-$ )

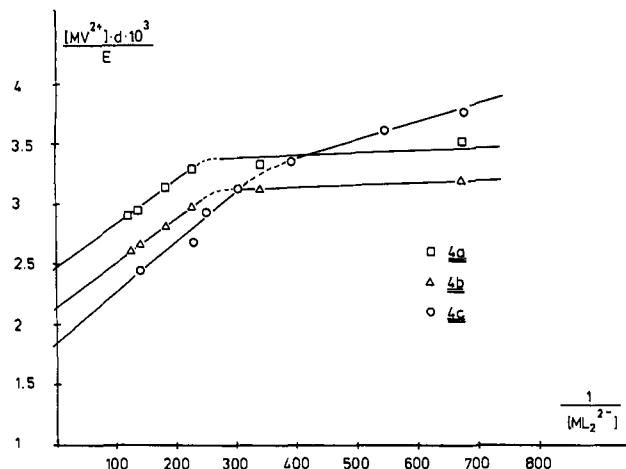


Abb. 3. Benesi-Hildebrand-Diagramm der Komplexe mit mnt-Liganden [DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:1)]. Die Extinktionswerte wurden bei 520 nm (**4a**), 525 nm (**4b**) und 530 nm (**4c**) bestimmt

Zur quantitativen Erfassung der Dissoziation der CT-Komplexe wurde die Zunahme der CT-Absorption bei Zugabe steigender Mengen der Dithiolenkomponente ( $\text{ML}_2^{2-}$ ) gemessen und gemäß Benesi-Hildebrand<sup>23)</sup> in der Modifizierung nach Ramette<sup>24)</sup> ausgewertet (Abb. 3). Unter der Annahme, daß ein 1:1-Komplex gebildet wird und der Donor stets in großem Überschuß gegenüber dem undissozierten CT-Komplex vorliegt, sollte eine Gerade erhalten werden, aus der sich Bildungskonstante ( $K$ ) und Extinktionskoeffizient ( $\epsilon$ ) ergeben. Das Auftreten von zwei Geraden (Abb. 3) deutet darauf hin, daß für Konzentrationen  $[\text{ML}_2^{2-}] < 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  die obigen Voraussetzungen nicht mehr erfüllt sind. Dementsprechend gilt das Lambert-Beersche Gesetz für die CT-Komplexe in diesem Bereich nicht mehr, wie in Abb. 4 für den Fall von **4b** dargestellt ist.

Die Abweichung vom idealen Verhalten dürfte auf der Bildung weiterer Addukte beruhen, da das Benesi-Hildebrand-Diagramm dem von Deranleau für den Fall zweier nicht kooperativer Gleichgewichte berechneten entspricht<sup>25)</sup>. Darauf deutet auch die starke Asymmetrie der CT-Bande (Abb. 1) und die unterschiedlichen Ergebnisse einer Analyse

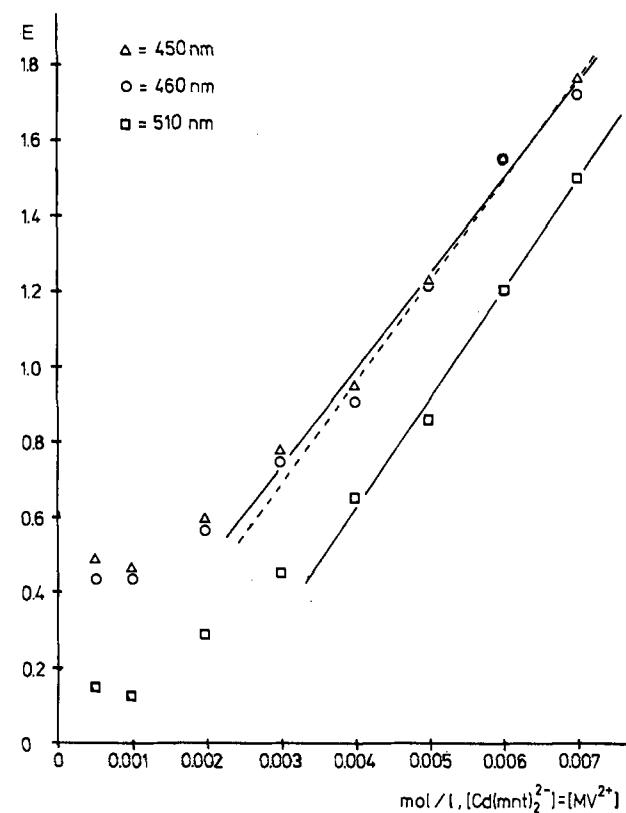


Abb. 4. Überprüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes für **4b** in DMSO

nach Job<sup>26)</sup>. So ergibt sich für **4a** bei den Wellenlängen 470, 520 und 600 nm gefundene Zusammensetzung nahe 1:1, für **1c** auch bei 700 und 800 nm, während sie bei 750 nm dagegen 1:2 (Metalldithiolen: Viologen) beträgt. Auf Grund dieser Befunde wurden die Bildungskonstanten und Extinktionskoeffizienten aus den Geraden größerer Steigung berechnet (Abb. 3, Tab. 1). Eine Überprüfung nach Deranleau<sup>27)</sup> ergibt, daß in diesem Konzentrationsbereich der Sättigungsbruch der Viologenkonzentration zwischen 0.41 und 0.76 liegt, also innerhalb des Bereiches von 0.2–0.8, welcher die genaueste Bestimmung von  $K$  und  $\epsilon$  gestattet. Wegen der teilweisen Überlappung der CT-Bande mit Intraligandbanden wurden mit den qdt-Komplexen **3** keine analogen Messungen durchgeführt.

Während die Lage der IPCT-Bande im wesentlichen vom Dithiolatliganden abhängt, wird die Bildungskonstante auch signifikant vom Zentralatom beeinflußt (Tab. 1). Da die Bruttoladungen der Komponenten in allen CT-Komplexen gleich sind, sollten die Änderungen gemäß der Eigen-Fuoss-Gleichung<sup>22,28)</sup> auf verschiedenen Abständen der Ionen beruhen. Damit im Einklang steht die Abnahme von  $K$  mit zunehmendem Radius des Zentralatoms. Der Metalleffekt ist noch vom Liganden abhängig, wie die wesentlich größeren Änderungen im Fall der ddt-Komplexe **1** zeigen. Ebenso ist die Größe des Ligandeneffektes auch vom Zentralatom abhängig. Ersetzt man in den Zinkkomplexen  $\text{ddt}^{2-}$  durch  $\text{mnt}^{2-}$ , steigt die Bildungskonstante um  $127 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ , in den analogen Cadmium- bzw. Quecksilberkomplexen dagegen um  $403$  bzw.  $336 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Tab. 1).

Tab. 2. Bindungslängen, interatomare Abstände ( $\text{\AA}$ ), Bindungs- und Interplanarwinkel ( $^\circ$ ) in **4a** (siehe Abb. 5)

Bindungslängen	A	B	A	B				
Zn-S(1)	2.326(2)	2.319(2)	C(31)-N(3)	1.137(10)				
Zn-S(2)	2.350(3)	2.358(2)	C(41)-N(4)	1.140(10)				
Zn-S(3)	2.329(3)	2.327(2)	C(51)-C(52)	1.374(11)				
Zn-S(4)	2.325(2)	2.321(2)	C(52)-C(53)	1.368(12)				
S(1)-C(1)	1.739(8)	1.745(7)	C(53)-C(54)	1.338(11)				
S(2)-C(2)	1.738(7)	1.751(7)	N(54)-C(55)	1.341(10)				
S(3)-C(3)	1.735(8)	1.748(8)	C(55)-C(56)	1.366(13)				
S(4)-C(4)	1.715(8)	1.724(7)	C(56)-C(51)	1.375(11)				
C(1)-C(2)	1.370(10)	1.348(10)	N(54)-C(57)	1.517(11)				
C(3)-C(4)	1.391(11)	1.360(10)	C(51)-C(61)	1.488(10)				
C(1)-C(11)	1.427(10)	1.432(10)	N(54)-C(61)	1.494(10)				
C(2)-C(21)	1.436(11)	1.438(10)	C(61)-C(62)	1.392(11)				
C(3)-C(31)	1.447(11)	1.446(10)	N(64)-C(65)	1.338(10)				
C(4)-C(41)	1.432(10)	1.429(10)	N(64)-C(65)	1.350(10)				
C(11)-N(1)	1.135(10)	1.136(10)	C(66)-C(61)	1.368(11)				
C(21)-N(2)	1.135(10)	1.143(10)	N(64)-C(67)	1.494(10)				
Interatomare Abstände				1.508(10)				
S(A4)-C(B62)	3.488(6)	S(B4)-C(A62)	3.474(7)					
N(A1)-C(B52)	3.179(10)	N(B1)-C(A53)	3.049(11)					
N(A2)-C(A65)	3.070(11)	N(B2)-C(B65)	3.009(10)					
N(A4)-C(A55)	3.054(12)	N(B3)-C(A63)	3.172(11)					
Zn(A)-H(B62)	3.32(7)	Zn(B)-H(A62)	3.19(6)					
Zn(A)-H(B63)	3.31(6)							
S(A1)-H(B53)	2.77(7)	S(B1)-H(A63)	2.92(6)					
S(A1)-H(A66)	2.80(6)	S(B2)-H(A53)	2.92(7)					
S(A4)-H(B62)	2.81(6)	S(B4)-H(A52)	2.88(6)					
Bindungswinkel	A	B						
S(1)-Zn-S(2)	93.4(1)	93.4(1)						
S(3)-Zn-S(4)	94.4(1)	94.6(1)						
Zn-S(1)-C(1)	97.4(2)	97.5(2)						
Zn-S(2)-C(2)	97.6(3)	97.1(3)						
Zn-S(3)-C(3)	96.4(3)	96.4(2)						
Zn-S(4)-C(4)	96.5(3)	96.1(3)						
S(1)-C(1)-C(2)	126.7(5)	126.8(6)						
S(2)-C(2)-C(1)	124.5(6)	125.2(6)						
S(3)-C(3)-C(4)	125.3(6)	124.9(5)						
S(4)-C(4)-C(3)	126.6(6)	124.9(5)						
Interplanarwinkel								
	A	B	C	D	E	F	G	H
A								
B	81.8							
C	61.3	37.4						
D	85.2	12.1	34.0					
E	13.2	69.5	54.5	88.4				
F	82.5	62.2	75.8	74.1	84.6			
G	30.9	70.7	74.0	79.5	43.7	51.7		
H	69.4	71.3	89.0	83.4	81.6	16.4	38.9	

Die Festkörperstruktur von **4a** ist in Abb. 5 dargestellt, die Kristalldaten sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Ionenpaare, die sich durch verschiedene Interplanarwinkel zwischen Dithiolen und Viologens unterscheiden ( $A/D = 85.2$ ,  $B/C = 37.4$  bzw.  $E/H = 81.6$ ,  $F/G = 51.7^\circ$ ). Auch der Verdrillungswinkel des Viologens ist in beiden Paaren verschieden ( $C/D = 34.0$ ,  $H/G = 38.9^\circ$ ). Es liegen jedoch keine diskreten 1:1-Ionenpaare vor, da die Viologenringe (C, D) zu den beiden Zinkthiolenen (A, B und E, F) die gleichen Abstände besitzen. Die Strukturdaten der Komponenten entsprechen denen von  $[\text{Zn}(\text{mnt})_2][\text{Ph}_4\text{As}]_2$ <sup>29</sup> und anderen  $\text{MV}^{2+}$ -Salzen<sup>9,6</sup>.

Die Struktur kann vereinfachend als Pseudokolumnaranordnung aufgefaßt werden, in welcher die Donorsäulen bei etwa  $b = 0$  und 0.5, die Akzeptorsäulen bei etwa 0.25 und 0.75 auftreten. Intrakolumnare Wechselwirkungen können auf Grund der großen interatomaren Abstände weit-

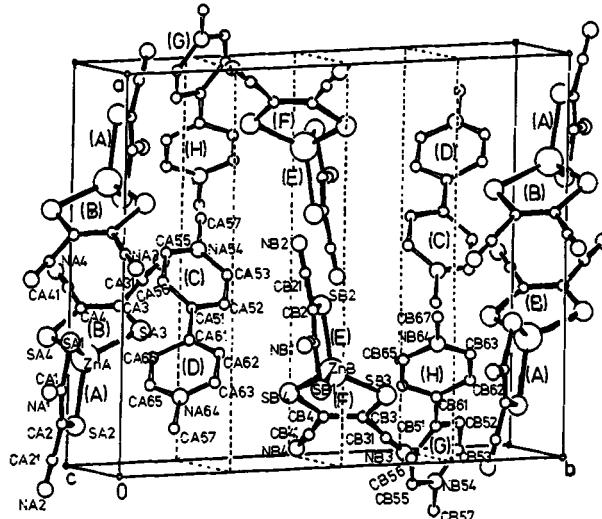


Abb. 5. Festkörperstruktur von **4a**

gehend ausgeschlossen werden, intermolekulare lassen sich dagegen über zwei Typen kurzer Abstände nachweisen. Einerseits zwischen Viologen-Wasserstoffatomen und Zink- bzw. Schwefelatomen mit mittleren  $\text{Zn}-\text{H}$ - bzw.  $\text{S}-\text{H}$ -Abständen von 3.27 bzw. 2.87  $\text{\AA}$ , andererseits zwischen Viologenkohlenstoff und Cyankohlenstoff mit einem mittleren Abstand von 3.03  $\text{\AA}$  (siehe Tab. 2). In Analogie zu  $[\text{MCl}_4][\text{MV}]$ ,  $\text{M} = \text{Co, Pd}^{21}$ , nehmen wir an, daß diese kurzen interatomaren Kontakte für das Auftreten der IPCT-Bande verantwortlich sind.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Y. W. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

## Experimenteller Teil

Die Liganden (ddt)<sup>30</sup>, (qdt)<sup>31</sup>, (mnt)<sup>32</sup> und die Komplexe  $[\text{ML}_2][\text{NBu}_4]_2$ <sup>30</sup>. **4a**<sup>5</sup> wurden gemäß Literatur dargestellt. Zinkchlorid, Cadmiumchlorid, Quecksilber(II)-chlorid (Merck, z. A.) und  $\text{MVCl}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) waren käufliche Produkte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.  $\text{OVBr}_2$  wurde gemäß Literaturangaben<sup>33</sup> dargestellt. Die für die UV-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel entsprachen der Qualität „Uvasol“ (Merck). UV/VIS-Spektren wurden mit einem UV-Visible Recording Spectrophotometer UV-260 der Fa. Shimadzu, diffuse Reflexionsspektren mit dem Spektralphotometer Perkin-Elmer 320 aufgenommen, als Weißstandard dienten Korundplättchen. Die Absorptionsspektren fester Proben wurden gemäß der Methode von Suontamo<sup>34</sup> erhalten. Cyclovoltammetrische Messungen wurden (Kalomel-Referenzelektrode. Platin-Arbeits- und Gegenelektrode, Voltage Scan Generator Wenking Model VSG 72, Potentio-Galvano-Scan Wenking PGS 77 der Fa. Bank) mit der Scangeschwindigkeit 13 mV/s durchgeführt. Die Molaritäten der dafür verwendeten Lösungen (in DMSO) waren: **2a** ( $4 \times 10^{-4}$  M), **3a** ( $6 \times 10^{-4}$  M) und **4a** ( $9 \times 10^{-4}$  M). Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-perchlorat in jeweils 100facher Molarität verwendet. Die erhaltenen Potentiale wurden auf NHE umgerechnet.

Tab. 3. Atomparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von 4a

Atom	X	Y	Z	B <sub>eq</sub>	Atom	X	Y	Z	B <sub>eq</sub>
Zn(A)	2706( 1)	186( 1)	8295( 1)	4.3( 0.0)	Zn(B)	2244( 1)	5152( 1)	3292( 1)	3.9( 0.0)
S(A1)	3180( 2)	-399( 1)	6306( 2)	4.4( 0.1)	S(B1)	1885( 1)	4669( 1)	1241( 2)	4.2( 0.1)
S(A2)	1051( 2)	-51( 2)	7923( 2)	5.2( 0.1)	S(B2)	3939( 2)	4859( 1)	3019( 2)	4.6( 0.1)
S(A3)	3296( 2)	1515( 1)	8994( 2)	5.2( 0.1)	S(B3)	1585( 2)	8490( 1)	4138( 2)	4.8( 0.1)
S(A4)	3227( 2)	-478( 1)	10058( 2)	4.5( 0.1)	S(B4)	1711( 2)	4407( 1)	4904( 2)	4.2( 0.1)
N(A1)	2057( 5)	-1185( 5)	3425( 6)	6.1( 0.3)	N(B1)	3128( 5)	3956( 5)	-1619( 6)	6.3( 0.3)
N(A2)	-394( 5)	-1029( 5)	5295( 6)	5.8( 0.2)	N(B2)	5582( 5)	4025( 4)	442( 6)	5.6( 0.2)
N(A3)	4915( 5)	2271( 5)	11617( 7)	6.5( 0.3)	N(B3)	50( 5)	7252( 4)	6889( 6)	5.9( 0.2)
N(A4)	4731( 5)	40( 5)	12778( 6)	6.0( 0.3)	N(B4)	244( 5)	4913( 4)	7698( 6)	5.3( 0.2)
C(A1)	2029( 5)	-653( 5)	5752( 6)	3.8( 0.2)	C(B1)	3082( 5)	4417( 5)	737( 6)	3.8( 0.2)
C(A2)	1171( 5)	-535( 5)	6403( 7)	4.1( 0.2)	C(B2)	3900( 5)	4472( 5)	1437( 7)	3.8( 0.2)
C(A3)	3904( 5)	1172( 5)	10301( 7)	3.8( 0.2)	C(B3)	1013( 5)	6113( 5)	5408( 6)	3.6( 0.2)
C(A4)	3871( 5)	357( 5)	10720( 6)	3.8( 0.2)	C(B4)	1076( 5)	5279( 4)	5693( 6)	3.3( 0.2)
C(A11)	2016( 6)	-976( 5)	4465( 7)	4.6( 0.3)	C(B11)	3148( 6)	4144( 5)	-572( 7)	4.3( 0.3)
C(A21)	295( 6)	-806( 5)	5783( 7)	4.4( 0.3)	C(B21)	4835( 6)	4222( 5)	876( 7)	4.3( 0.3)
C(A31)	4493( 6)	1784( 5)	11011( 7)	4.5( 0.3)	C(B31)	459( 6)	6750( 5)	6226( 7)	4.3( 0.2)
C(A41)	4381( 5)	189( 5)	11850( 7)	4.1( 0.2)	C(B41)	597( 5)	5095( 5)	6803( 7)	3.9( 0.2)
C(A51)	6053( 5)	-2184( 5)	4994( 7)	4.1( 0.2)	C(B51)	904( 5)	7143( 5)	221( 7)	3.9( 0.2)
C(A52)	6002( 6)	-2990( 6)	4367( 9)	6.1( 0.3)	C(B52)	932( 6)	7809( 5)	1198( 7)	4.7( 0.3)
C(A53)	5319( 6)	-3143( 6)	3450( 9)	6.4( 0.3)	C(B53)	226( 6)	7890( 5)	2093( 7)	4.9( 0.3)
N(A54)	4667( 5)	-2522( 4)	3143( 6)	5.1( 0.2)	N(B54)	-522( 4)	7377( 4)	2044( 5)	4.4( 0.2)
C(A55)	4683( 7)	-1734( 5)	3758( 9)	6.4( 0.3)	C(B55)	-562( 6)	6741( 5)	1103( 7)	4.6( 0.3)
C(A56)	5370( 7)	-1562( 5)	4661( 8)	5.8( 0.3)	C(B56)	140( 6)	6612( 5)	199( 7)	4.6( 0.3)
C(A57)	3923( 7)	-2681( 7)	2106( 8)	7.1( 0.4)	C(B57)	-1273( 6)	7476( 6)	3052( 7)	5.6( 0.3)
C(A61)	6815( 5)	-2004( 5)	5961( 7)	3.9( 0.2)	C(B61)	1675( 5)	7023( 5)	-762( 7)	3.8( 0.2)
C(A62)	7153( 6)	-2608( 5)	6767( 7)	4.6( 0.3)	C(B62)	2063( 6)	7723( 5)	-1247( 7)	4.7( 0.3)
C(A63)	7827( 6)	-2404( 5)	7666( 8)	4.9( 0.3)	C(B63)	2746( 6)	7592( 5)	-2164( 7)	4.8( 0.3)
N(A64)	8169( 4)	-1611( 4)	7827( 6)	4.6( 0.2)	N(B64)	3046( 4)	6788( 4)	-2841( 6)	4.5( 0.2)
C(A65)	7857( 6)	-1026( 5)	7054( 7)	4.8( 0.3)	C(B65)	2686( 6)	6101( 5)	-2169( 7)	4.7( 0.3)
C(A66)	7196( 6)	-1197( 5)	6117( 7)	4.9( 0.3)	C(B66)	2008( 6)	6197( 5)	-1226( 7)	4.3( 0.3)
C(A67)	8889( 6)	-1381( 5)	8837( 7)	5.3( 0.3)	C(B67)	3780( 6)	6665( 6)	-3688( 7)	5.5( 0.3)

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)zinkat (**1a**): Zu 2.5 g (5.0 mmol) [Zn(ddt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, gelöst in 50 ml Aceton, wird im Verlauf von 20 min eine Lösung von 5.14 g (20 mmol) MVCl<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O in 200 ml Methanol/Chloroform (4:1) zugetropft. Aus der rotvioletten Lösung fallen schwarzgrüne Nadeln aus, die nach 15 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden. 1.84 g (53%); Schmp. 245°C.

ZnC<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (691.4) Ber. C 33.55 H 2.19 N 4.35  
Gef. C 33.53 H 2.18 N 4.39

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)cadmat (**1b**): Analog zu **1a**; braunviolette Nadeln, 2.07 g (52%); Schmp. 207°C.

CdC<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (738.2) Ber. C 31.27 H 2.04 N 4.05  
Gef. C 31.21 H 2.08 N 4.03

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)mercurat (**1c**): Analog zu **1a**; braunviolette Nadeln, 2.07 g (53%); Schmp. 205°C.

HgC<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (779.6) Ber. C 27.73 H 1.81 N 3.59  
Gef. C 27.75 H 1.83 N 3.56

(1,1'-Diocetyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)zinkat (**2a**): 0.2 g (0.4 mmol) [Zn(ddt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in 50 ml Methanol/Dichlormethan (4:1) werden mit einer Lösung von 0.115 g (0.21 mmol) OVBr<sub>2</sub> in 20 ml Methanol überschichtet. Nach 15 stdg. Stehenlassen werden die schwarzgrünen Nadeln abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet, 0.22 g (65%); Schmp. 142°C.

ZnC<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (840.7) Ber. C 45.72 H 5.04 N 3.33  
Gef. C 45.93 H 5.17 N 3.07

(1,1'-Diocetyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)cadmat (**2b**): Analog **2a**; braunviolette Nadeln, 0.22 g (63%); Schmp. 148°C.

CdC<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> (887.7) Ber. C 43.20 H 4.77 N 3.16  
Gef. C 43.23 H 4.82 N 3.15

(1,1'-Diocetyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2-thioxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolato)mercurat (**2c**): Analog zu **2a**; braunviolettes Pulver, Dihydrat, 0.26 g (64%); Schmp. 148°C.

HgC<sub>32</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S<sub>10</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (1012.0) Ber. C 37.98 H 4.58 N 2.77  
Gef. C 37.93 H 4.12 N 2.46

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)zinkat (**3a**): 0.25 g (0.39 mmol) [Zn(qdt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, gelöst in 35 ml Methanol, werden mit einer Lösung von 0.26 g (1.0 mmol) MVCl<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O in 10 ml Methanol überschichtet. Nach 15 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. werden die violetten, metallisch glänzenden Kristalle abfiltriert, 3mal mit je 15 ml Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Vorsicht: Bei T ≥ 60°C tritt Ligandenabspaltung ein), 0.15 g (58%); Schmp. 210°C (Zers.).

ZnC<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (636.2) Ber. C 52.87 H 3.49 N 13.21  
Gef. C 52.86 H 3.52 N 13.18

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)cadmat (**3b**): Analog zu **3a**; braunes Pulver, 0.15 g (55%); Schmp. 220°C (Zers.).

CdC<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (683.2) Ber. C 49.23 H 3.25 N 12.30  
Gef. C 49.19 H 3.20 N 12.17

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-bis(2,3-chinoxalindithiolato)mercurat (**3c**): Analog zu **3a**; braunviolettes Pulver, 0.15 g (51%); Schmp. 208°C (Zers.).

HgC<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (771.4) Ber. C 43.60 H 2.87 N 10.90  
Gef. C 43.11 H 2.80 N 10.67

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethen-dithiolato)cadmat (**4b**): Analog zu **4a**<sup>5)</sup>; braune Kristalle, 0.76 g (57%); Schmp. 273 °C.

CdC<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (579.0) Ber. C 41.49 H 2.44 N 14.51  
Gef. C 41.48 H 2.46 N 14.55

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindium)-bis(cis-1,2-dicyan-1,2-ethen-dithiolato)mercurat (**4c**): Analog zu **4a**<sup>5)</sup>; Spuren von kolloidalem Schwefel wirken inhibierend; violette Kristalle, 0.95 g (57%); Schmp. 220 °C.

HgC<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (667.2) Ber. C 36.00 H 2.12 N 12.60  
Gef. C 36.01 H 2.13 N 12.60

#### Spektrophotometrische Messungen

Zur Konstruktion der Benesi-Hildebrand-Diagramme werden zu 2 ml einer Stammlösung ( $2.5 \times 10^{-2}$  M) des CT-Komplexes steigende Mengen von  $[ML_2][NBu_4]_2$ , ( $L = ddt^{2-}$ ,  $mmt^{2-}$ ) gegeben und die Extinktion im Maximum der CT-Bande gemessen (DMSO/CHCl<sub>3</sub> = 1:1). Ein geringfügiger Absorptionsbeitrag der zugesetzten Dithiolenkomponente wurde durch Spektrensubtraktion berücksichtigt. Auftragung dieser korrigierten Werte nach Literaturangaben<sup>24)</sup> ergibt zwei Geraden (Abb. 3,  $d = \text{Schichtdicke} = 1 \text{ cm}$ ). Die Zusammensetzung höherer Addukte wurde für **4a** durch Messung der Extinktion bei  $\lambda = 470, 520$  und  $600 \text{ nm}$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{M^{2+}}$  in DMSO/CHCl<sub>3</sub> (1:1) bestimmt. Für **1c** wurden analoge Messungen bei  $\lambda = 700, 750$  und  $800 \text{ nm}$  durchgeführt.

#### Kristallstrukturanalyse von **4a**

Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Methanol in eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **4a** erhalten. Ein Einkristall ( $0.32 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}$ ) wurde mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung ( $0.7107 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator) auf einem „Rigaku Automatic Four-Circle Diffractometer“ vermessen. Von 4172 Reflexen besaßen 3916 die Intensität  $I > 3\sigma(I)$ . Die Meßdaten wurden mit dem Programm UNICS/80 verarbeitet, die Struktur wurde nach der Patterson-Methode gelöst. Eine Differenz-Fourier-Synthese ergab die Positionen der aromatischen Wasserstoffatome. Sie wurden in die anschließende Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Die Strukturverfeinerung führte zu einem  $R$ -Wert von 0.046 ( $R_w = 0.040$ ); wobei  $R = \sum (|F_o| - |F_c|)/\sum |F_o|$  und  $R_w = \{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2\}^{1/2}$ , mit  $w = 1$  (ohne Absorptionskorrektur). Die Berechnungen erfolgten nach dem Blocked-Cascade-Versfahren. Das  $F_o$ /Parameter-Verhältnis in den letzten Verfeinerungscyclen betrug 6.28 (624 Parameter). Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome finden sich in Tab. 3.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Zn:  $M = 532.02$ ,  $a = 13.728(2)$ ,  $b = 15.584(4)$ ,  $c = 10.742(2) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 95.38(2)$ ,  $\beta = 90.57(1)$ ,  $\gamma = 86.32(2)^\circ$ ;  $V = 2283.3(7) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $D_{\text{gef.}} = 1.54$ ,  $D_{\text{ber.}} = 1.553 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 14.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1088$ . Für weitere Angaben siehe Lit.<sup>35,36)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 107769-58-4 / **1b:** 107769-59-5 / **1c:** 107769-60-8 / **2a:** 107798-23-2 / **2b:** 107769-61-9 / **2c:** 107769-62-0 / **3a:** 107769-57-3 / **3b:** 107769-56-2 / **3c:** 107769-55-1 / **4a:** 97251-94-0 / **4b:** 107769-63-1 / **4c:** 107798-06-1 / [Zn(ddt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 68449-38-7 / [Cd(ddt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 72688-93-8 / [Hg(ddt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 85920-62-3 / [Zn(qdt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 24317-22-4 / [Cd(qdt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 107769-54-0 / [Hg(qdt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 107769-52-8 / [Cd(mnt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 97251-92-8 / [Hg(mnt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 93365-76-5 / [Zn(mnt)<sub>2</sub>][NBu<sub>4</sub>]<sub>2</sub>: 18958-61-7

- 1) D. G. Whitten, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 83; J. Kiwi, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Struct. Bonding (Berlin)* **49** (1982) 37.
- 2) S. Tazuke, N. Kitamura, *Chem. Lett.* **1983**, 1109.
- 3) R. Henning, W. Schlamann, H. Kisch, *Angew. Chem.* **92** (1980) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 645; R. Battaglia, R. Henning, H. Kisch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 396; J. Bücheler, N. Zeug, H. Kisch, *Angew. Chem.* **94** (1982) 792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 777; R. Battaglia, B. Dinh-Ngoc, W. Schlamann, H. Kisch, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 239.
- 4) H. Hennig, D. Rehorek, R. D. Archer, *Coord. Chem. Rev.* **61** (1985) 1.
- 5) A. Fernández, H. Görner, H. Kisch, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1936; A. Fernández, H. Kisch, *ibid.* **117** (1984) 3102.
- 6) H. Kisch, A. Fernández, Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Z. Naturforsch., Teil B*, **40** (1985) 292.
- 7) A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 329.
- 8) A. T. Poulos, C. K. Kelly, R. Simone, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 823.
- 9) C. K. Prout, P. Murray-Rust, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1520.
- 10) S. S. Basson, L. D. C. Bok, J. G. Leipoldt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25** (1969) 579.
- 11) F. Wudl, C. H. Ho, A. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 923.
- 12) G. C. Papavassilou, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1200.
- 13) L. Alsacer, H. Novais, F. Pedroso, S. Flandrois, C. Coulon, D. Chasseau, J. Gaultier, *Solid State Commun.* **35** (1980) 945.
- 14) M. J. Hove, B. M. Hoffmann, J. A. Ibers, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3490.
- 15) B. L. Ramakrishna, P. T. Manohoran, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2113.
- 16) R. M. Wing, R. L. Schlupp, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 471.
- 17) I. G. Dance, P. J. Solstad, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2161.
- 18) A. Singhabhandhu, D. D. Robinson, J. H. Fong, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 318.
- 19) H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 353.
- 20) A. Fernández, *Dissertation*, Univ. Dortmund 1983.
- 21) A. J. Macfarlane, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1517.
- 22) J. C. Curtis, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1562.
- 23) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 823.
- 24) R. W. Ramette, *J. Chem. Educ.* **44** (1967) 647.
- 25) D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4044.
- 26) P. Job, *C. R. Acad. Sci.* **180** (1925) 938; J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, A. P. Lappin, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **104** (1984) 149.
- 27) D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4050.
- 28) C. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5059; M. Eigen, *Z. Phys. Chem.* **1** (1954) 176.
- 29) J. Stach, R. Kirmse, J. Sieler, U. Abram, W. Dietzsch, R. Böttcher, L. K. Hausen, H. Vergoossen, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, *Inorg. Chem.* **25** (1979) 1369.
- 30) G. Steinmecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 49.
- 31) L. J. Theriot, K. K. Ganguli, S. Kavarnos, I. Bernal, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 3133.
- 32) G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **88** (1955) 1771; **90** (1957) 438; J. Locke, J. M. McCleverty, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1157.
- 33) F. Nüsslein, *Diplomarbeit*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1985; R. Maiden, Z. Goren, J. Becker, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 621.
- 34) R. J. Suontamo, *Appl. Spectrosc.* **33** (1979) 412.
- 35) Y. Wakatsuki, Shin-ya Miya, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1207.
- 36) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52340, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[308/86]