



ELSEVIER

## Pseudoelementverbindungen IX. <sup>1</sup> Organostannylierung von Cyanamidonitrat – Molekül- und Kristallstruktur von N-Trimethylstannyl-N'-nitro-carbodiimid <sup>2</sup>

L. Jäger <sup>a,\*</sup>, C. Tretner <sup>a</sup>, M. Biedermann <sup>b</sup>, H. Hartung <sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> 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 ambidience, the reactivity of cyanamidonitrate  $[NO_2NCN]^-$  towards triorganostannyl chlorides was investigated. The reaction products of type  $R_3Sn-NCN-NO_2$  were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>119</sup>Sn-NMR and IR spectroscopy. While cyanamides of the type  $[R_nE(Y)NCN]^-$  ( $R_nE(Y) = RC(O), RC(NCN), R_2P(O), R_2P(S), R_2P(NCN), RSO_2$ ) 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  $Me_3Sn-NCN-NO_2$  the crystal structure was determined.

### Zusammenfassung

Unter dem Aspekt der Ambidenz wurde die Reaktivität von Cyanamidonitrat  $[NO_2NCN]^-$  gegenüber Triorganostannylchloriden untersucht. Die Reaktionsprodukte des Typs  $R_3Sn-NCN-NO_2$  wurden <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, <sup>119</sup>Sn-NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. Während Cyanamide des Typs  $[R_nE(Y)NCN]^-$  ( $R_nE(Y) = RC(O), RC(NCN), R_2P(O), R_2P(S), R_2P(NCN), RSO_2$ ) 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  $Me_3Sn-NCN-NO_2$  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  $[NO_2NCN]^-$  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  $[NO_{2-n}Y_n]^-$  ( $Y = C(CN)_2$ ) verwiesen, deren ambidentes Verhalten auf der Grundlage spektroskopischer und quantenchemischer Untersuchungen diskutiert und experimentell nachgewiesen wurde [6–9]. So wird  $[NO\{C(CN)_2\}]^-$  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  $[R_nE(Y)NCN]^-$  ( $R_nE(Y) = RC(O), RC(NCN), R_2P(O), R_2P(S)$ ,

\* Corresponding author.

<sup>1</sup> VIII. Mitteilung siehe Lit. [1].

<sup>2</sup> Professor Rudolf Taube zum 65. Geburtstag gewidmet.

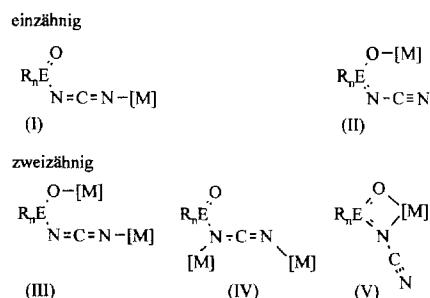
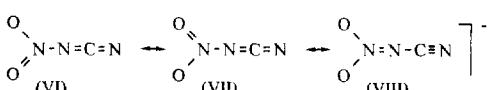


Abb. 1. Koordinationsmöglichkeiten von Anionen  $[R_n E(Y)NCN]^-$  mit  $R_n E(Y) = RC(O)$ ,  $RC(NCN)$ ,  $R_2 P(O)$ ,  $R_2 P(S)$ ,  $R_2 P(NCN)$ ,  $RSO_2$ ,  $ONO$ .

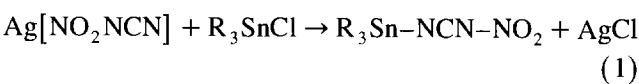
$R_2 P(NCN)$ ,  $RSO_2$ ), bevorzugt über die Nitritgruppe end-on (**I**) koordiniert werden (Abb. 1). Bei Zweizähnigkeit ist für diese Ligandenfamilie ausschließlich der Koordinationstyp **III** mit Bindungen über die Nitritgruppe end-on und über das Chalkogenatom nachgewiesen ( $R_n E(Y) = RC(O)$  [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  $K[NO_2 NCN]$  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.



**1**



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  $[NO_2 NCN]^-$  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 = 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 m ppm,  $^2J(^{119}Sn-^1H)$  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  $H_2 O$ -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  $[NO_2 NCN]^-$  tendenziell eine leichte Verschiebung bis zu  $23\text{ cm}^{-1}$  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 [ $\text{cm}^{-1}$  / KBr] von Kaliumcyanamidonitrat, **3a** und **3b**

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

<sup>a</sup> In  $D_2 O$ ; <sup>b</sup> 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:  $\nu$ (terminal NO) 1484 st,  $\nu_{as}$ (NO<sub>2</sub>) 1270 st,  $\nu_s$ (NO<sub>2</sub>) 1032 st cm<sup>-1</sup> [15]. Aufgrund des Ausbleibens einer starken Absorption um 1480 cm<sup>-1</sup> 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) Å im Bereich einer typischen C–N-Dreifachbindung (1.156 Å). Die Bindungslänge C1–N2 = 1.325(3) Å kann man als typische C(sp)–N-Einfachbindung (1.33 Å) 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)°. Es ist der kleinste

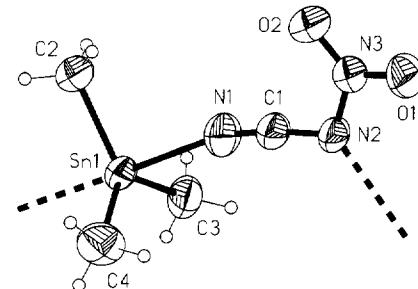


Abb. 2. Molekülstruktur von **3a**. Die Auslenkungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthalts wahrscheinlichkeit, die H-Atome haben eine willkürliche Größe, die Bindungen zu benachbarten Struktureinheiten sind gestrichelt dargestellt.

Winkel C=N–X, der bei substituierten Carbodiimiden Me<sub>3</sub>Sn–NC=N–X (X = CN 129.6(11)° [17], X = P(S)Ph<sub>2</sub> 125.6(3)° [5], X = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4 117.4(3)° [4]) bislang gefunden wurde.

Die Bindung N2–N3 ist mit 1.384(3) Å etwa vergleichbar mit einer N–N-Bindung in Pyrazol-Derivaten mit durchschnittlich 1.366 Å [18]. In der NO<sub>2</sub>-Gruppe stimmen die N–O-Bindungslängen mit 1.223(3) Å mit dem Standardwert von 1.22 Å überein. Nahezu gleiche Atomabstände werden für Me<sub>3</sub>Sn–NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O gefunden [19].

Die Bindungslänge Sn1–N1 beträgt 2.384(3) Å. Bei einem Vergleich mit anderen Zinnderivaten Me<sub>3</sub>Sn–N=C=Y (Y = S 2.15(6) Å [20], Y = NSnMe<sub>3</sub> 2.47(1) Å [21]) kann man diese Bindung in den mittleren bis eher längeren Bereich der Erfahrungswerte einordnen. Ein ganz ähnlicher Wert wird für Me<sub>3</sub>Sn–N=C=C(CN)<sub>2</sub> (2.36(3) Å) 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)°. In dem Koordinationspolymer sind die Monomereinheiten in Zickzack-Ketten angeordnet (Abb. 3). Es ist hervorzuheben, daß Cyanamidonitrat nicht in dem für [R<sub>n</sub>E(Y)NCN]<sup>–</sup> 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 [NCNX]<sup>–</sup> (X = CN, Ph<sub>2</sub>P(S), 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>) abweichende Verhalten läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit auf den vergleichsweise kleinen Winkel C=N–X zurückführen (siehe oben Me<sub>3</sub>SnNC=N–X, X = NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, P(S)Ph<sub>2</sub>, 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) Å nur wenig unterscheiden. So betragen beispielsweise die Metall–Stickstoff-Abstände in [Cu(NCNPh)<sub>2</sub>(bipy)]<sub>2</sub> 1.938(5) (Nitril-N) und 2.355(6) Å (Amid-N) [23].

Tabelle 2  
Bindungslängen und -winkel [Å, °] für **3a**

Atome	Bindungs-längen	Atome	Bindungs-winkel
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.

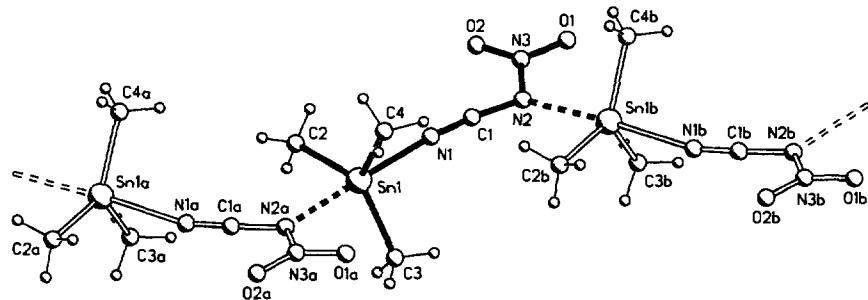


Abb. 3. Kettenstruktur im Kristall von 3a.

Bei Cyanamidonitrat ist dieser Bindungstyp nicht auf diese Zinnverbindung beschränkt. In den Komplexen  $[M(NCNNO_2)(PPh_3)_2]_2$  ( $M = Cu^1, Ag^1$ ) 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-Triorganostannylyl-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,  $F_p$  140 °C.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta = 0.70$  ppm (s) ( $CH_3$ ),  $^2J(^{119}Sn-^1H)$  61 Hz.  $^{13}C$ -NMR (Aceton-D<sub>6</sub>)  $\delta = -0.2$  ppm ( $CH_3$ ),  $^1J(^{119}Sn-^{13}C)$  490 Hz; 117.7 ppm (NCN).  $^{119}Sn$ -NMR ( $CH_3CN$ /mit D<sub>2</sub>O gefüllte Kapillare)  $\delta = 23.5$  ppm.  $C_4H_9O_2N_3Sn$ :  $M$  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,  $F_p$  163 °C.  $^1H$ -NMR (Aceton-D<sub>6</sub>)  $\delta = 7.42 - 7.83$  ppm (m) ( $C_6H_5$ ).  $^{119}Sn$ -NMR ( $CH_3CN$ /mit D<sub>2</sub>O gefüllte Kapillare)  $\delta = -246.5$  ppm.  $C_{19}H_{15}O_2N_3Sn$ :  $M$  ber. 436.04; C, 52.33; (gef. 49.51); H, 3.47; (3.26); N, 9.64; (9.63)%.

#### 4.2. Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a**

$C_4H_9N_3O_2Sn$ ,  $M = 249.53$ , 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,  $\beta = 94.76(1)^\circ$ ,  $V = 881.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.882$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo K\alpha) = 2.851$  mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen  $0.19 \times 0.19 \times 0.46$  mm<sup>3</sup>, Diffraktometer Stoe STADI4, Mo K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator),  $\omega/\Theta$ -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, Weightingsschema  $w = 1/[(\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP))]$  mit  $P = 1/3(F_o^2 + 2F_c^2)$ ,  $a = 0.0331$ ,  $b = 0.3029$ , empirische Absorptionskorrektur ( $T_{\min}/T_{\max} = 0.3274/0.3929$ ),  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$  (letzter Zyklus) = 0.000, min./max.  $\Delta\rho$  in abschließender Differenz-Fouriersynthese  $-0.239/$

Tabelle 3  
Atomkoordinaten und äquivalente Auslenkungsparameter [pm<sup>2</sup> × 10<sup>-4</sup>] für **3a**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{\text{a}}$
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)

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

$0,612 \text{ e} \text{\AA}^{-3}$ ,  $R_1/wR_2/S$ :  $0,0375/0,0676/1,073$  (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 Fachinformationszentrum 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. Sükel, 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. Tretner, 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, *<sup>13</sup>C-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.