

# Mangan(II)-Komplexe mit dem vierzähligen Stickstoffliganden $C_{12}H_{22}N_6(L)$ : Synthese von $[MnX_2L]$ ( $X = Cl, Br, I, NCS$ ), Kristallstrukturen von $[MnCl_2L]$ und $[MnBr_2L]$

Manganese(II) Complexes with the Tetradentate Nitrogen Ligand  $C_{12}H_{22}N_6(L)$ :  
Synthesis of  $[MnX_2L]$  ( $X = Cl, Br, I, NCS$ ), Crystal Structures of  $[MnCl_2L]$  and  $[MnBr_2L]$

Peter Stolz, Wolfgang Saak, Henry Strasdeit und Siegfried Pohl\*

Fachbereich Chemie, Universität Oldenburg, Carl-von-Ossietzky-Straße, D-2900 Oldenburg

Z. Naturforsch. **44b**, 632–636 (1989); eingegangen am 2. Februar 1989

Manganese(II) Complexes, Tetradentate Nitrogen Ligand, Synthesis, Crystal Structure

$[MnCl_2(C_{12}H_{22}N_6)]$  (**1**) and  $[MnBr_2(C_{12}H_{22}N_6)]$  (**2**) are obtained from the reaction of  $MnX_2$  ( $X = Cl, Br$ ) with  $C_{12}H_{22}N_6$  in methanolic solution.

In chloroform  $MnI_2$ ,  $OPPh_3$ , and  $C_{12}H_{22}N_6$  react to give  $[MnI_2(C_{12}H_{22}N_6)]$  (**3**). With small variations of the reaction conditions  $[MnI_2(C_{12}H_{22}N_6)] \cdot xCHCl_3$  (**4**) may be crystallized. The reaction of  $[Mn(NCS)_2(OPPh_3)_4]$  with  $C_{12}H_{22}N_6$  in  $CHCl_3$  solution gives  $[Mn(NCS)_2(C_{12}H_{22}N_6)] \cdot xCHCl_3$  (**5**). The structures of **1** and **2** were determined from single crystal X-ray diffraction data. The isotopic compounds crystallize in the orthorhombic space group  $Pbcn$  with  $Z = 4$ ; **1**:  $a = 1592.4(1)$ ,  $b = 785.0(1)$ ,  $c = 1270.7(1)$  pm; **2**:  $a = 1590.0(1)$ ,  $b = 802.6(1)$ ,  $c = 1316.6(1)$  pm.  $C_{12}H_{22}N_6$  acts as a tetradentate ligand. The isolated complexes exhibit a twofold symmetry.

Manganese(II) is in a six-coordinate environment, which can be described better as a distorted tetrahedron with two additional Mn–N bonds rather than as a distorted octahedron.

The Mn–N bond lengths are 229.9(1) and 248.7(1) pm for **1** and 228.2(3) and 248.4(3) pm for **2**. The Mn–Hal bond lengths are 239.2(1) (**1**) and 254.2(1) pm (**2**).

Mangan(II) ist in seinen Komplexen in der Regel oktaedrisch oder – mit weicheren Liganden – tetraedrisch koordiniert. Abweichungen von diesen Koordinationsgeometrien sind, bedingt durch das Fehlen der Ligandenfeldstabilisierungsenergie im high-spin-Zustand, allerdings zahlreicher als bei den Nachbargruppen-Elementen (s. dazu [1, 2] sowie dort zit. Lit.).

Wir setzten Mn(II) mit einem neuartigen Hexamin  $C_{12}H_{22}N_6$  (2,5,8,10,13,16-Hexaazapentacyclo[8.6.1.1<sup>2,5</sup>.0<sup>9,18</sup>.0<sup>13,17</sup>]octadecan) um, von dem wir bereits Cadmiumkomplexe erhalten hatten [3, 4].

Bei Cadmium(II) fungiert  $C_{12}H_{22}N_6$  als vierzähliger Chelatligand, der eine Hälfte der Koordinationssphäre des Metallatoms weitgehend abschirmt.

Ein ähnliches Verhalten erwarteten wir auch bei dem kleineren Mangan(II)-Ion.

Wir wollten mit einem  $\{(C_{12}H_{22}N_6)Mn\}^{2+}$ -Fragment eine möglichst stabile Einheit schaffen, die bei Variation der restlichen Liganden (bezüglich Zahl, Härte,  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften, sterischer Ansprüche) im wesentlichen unverändert bleiben sollte.

Über erste Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

## Experimenteller Teil

### Synthesen

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in  $N_2$ -Atmosphäre in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt.

$C_{12}H_{22}N_6$  wird wie in [3] und [4] angegeben dargestellt.

(Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; IR-Spektren: Beckman IR-4220.)

$[MnCl_2(C_{12}H_{22}N_6)]$  (**1**): 0,5 g (2 mmol)  $C_{12}H_{22}N_6$  und 0,25 g (2 mmol) wasserfreies  $MnCl_2$  werden unter Rühren in 80 ml absolutem Methanol gelöst. Das Lösungsmittel wird durch Überleiten eines mäßigen  $N_2$ -Stromes innerhalb von 2 Tagen weitgehend verdunstet. Es bilden sich hellrosafarbene Kristalle von **1**, die von der Mutterlauge abgetrennt werden; Ausbeute 0,55 g (73%).

$C_{12}H_{22}Cl_2MnN_6$  (376,21)

Ber. C 38,31 H 5,90 N 22,34 Cl 18,85 Mn 14,60,

Gef. C 38,37 H 5,97 N 22,35 Cl 18,68 Mn 14,56.

$[MnBr_2(C_{12}H_{22}N_6)]$  (**2**): 0,5 g (2 mmol)  $C_{12}H_{22}N_6$  und 0,43 g (2 mmol) wasserfreies  $MnBr_2$  werden wie

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. Pohl.

bei der Synthese für **1** umgesetzt; Ausbeute: 0,64 g (69%).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>MnN<sub>6</sub> (465,13)

Ber. C 30,99 H 4,77 N 18,07 Mn 11,81 Br 34,36,

Gef. C 30,60 H 4,91 N 18,00 Mn 11,73 Br 34,25.

[MnI<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)] (**3**): In 40 ml CHCl<sub>3</sub> werden unter Rühren und Erwärmen zunächst 0,31 g (1 mmol) MnI<sub>2</sub> und 0,54 g (2 mmol) OP(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und danach 0,25 g (1 mmol) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> gelöst. **3** kristallisiert beim Erkalten in Form sehr kleiner, rosafarbener, achteckiger Plättchen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>MnN<sub>6</sub> (559,11)

Ber. C 25,79 H 3,97 N 15,03 Mn 9,83 I 45,40,

Gef. C 25,77 H 4,04 N 15,01 Mn 9,64 I 45,06.

**1–3** sind im trockenen Zustand einige Tage an der Luft stabil.

Auf etwas anderem Wege bildet sich ein Solvat von **3**.

[MnI<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)]·xCHCl<sub>3</sub> (**4**): Aus der Mischung einer Lösung von 0,22 g (0,25 mmol) MnI<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml CHCl<sub>3</sub> und einer Lösung von 0,06 g (0,25 mmol) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> in 100 ml CHCl<sub>3</sub> kristallisieren nach mehreren Stunden rosafarbene Nadeln von **4**. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Die Kristalle von **4** verlieren in der Trockne unter Trübung schnell das Lösungsmittel. Im Vakuum von CHCl<sub>3</sub> befreites **4** zeigt das gleiche IR-Spektrum wie **3**.

IR-Banden (KBr-Preßling) von **3** (ohne schwache Banden): 3215 (s), 2960 (m), 2925 (m), 2880 (m), 2860 (m), 1450 (m), 1300 (s), 1280 (s), 1240 (m), 1220 (m), 1165 (m), 1155 (m), 1140 (s), 1130 (m),

1090 (s), 1055 (s), 1015 (m), 1000 (m), 955 (m), 945 (m), 920 (s), 885 (m), 870 (m), 810 (m), 795 (m) cm<sup>-1</sup>.

[Mn(NCS)<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)]·xCHCl<sub>3</sub> (**5**):

Mn(NCS)<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wird nach Literaturangaben [5] dargestellt.

Eine Lösung von 0,64 g (0,5 mmol)

Mn(NCS)<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in 80 ml CHCl<sub>3</sub> wird nach Filtration mit einer Lösung von 0,13 g (0,5 mmol) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> in 50 ml CHCl<sub>3</sub> vereinigt und kurz gerührt. **5** kristallisiert innerhalb mehrerer Tage in Form hellgelber Nadeln. Die Kristalle sind nur in mit CHCl<sub>3</sub>-Dampf gesättigter Atmosphäre haltbar; Ausbeute 0,1 g (37%, bezogen auf C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Mn(NCS)<sub>2</sub>·CHCl<sub>3</sub>). Für die Elementaranalyse wurde **5** das CHCl<sub>3</sub> im Vakuum entzogen.

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>MnN<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (421,47)

Ber. C 39,90 H 5,27 N 26,59 S 15,22 Mn 13,03,

Gef. C 40,03 H 5,36 N 26,34 S 14,96 Mn 13,29.

### Strukturbestimmungen

Für die Röntgenstrukturanalysen wurden Einkristalle von **1** und **2** in Markröhrchen eingeschlossen. Verfeinerung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Siemens-Stoe-AED 2-Vierkreisdiffraktometer ( $\omega-2\theta$ -scan-Methode, Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71,069$  pm), Graphit-Monochromator, Szintillationszähler).

Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte sind in Tab. I zusammengestellt.

Einzelheiten zur Datensammlung und -reduktion sind in [3] angegeben. Die mit den Strukturen der analogen Cadmium-Komplexe isotypen Strukturen wurden mit dem SHELX-Programmsystem verfei-

Tab. I. Kristalldaten, Meßdaten und abschließende *R*-Werte für **1** und **2**.

|                                                                | <b>1</b>                                                            | <b>2</b>                                                            |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Farbe, Form                                                    | rosa, sechseckige Säulen                                            | rosa, sechseckige Säulen                                            |
| Größe Meßkristall [mm]                                         | 0,4×0,5×0,5                                                         | 0,2×0,4×0,5                                                         |
| Kristallsystem, Raumgruppe                                     | orthorhombisch, Pbcn                                                | orthorhombisch, Pbcn                                                |
| Gitterkonstanten [pm]                                          | <i>a</i> = 1592,4(1)<br><i>b</i> = 785,0(1)<br><i>c</i> = 1270,7(1) | <i>a</i> = 1590,0(1)<br><i>b</i> = 802,6(1)<br><i>c</i> = 1316,6(1) |
| Volumen der Elementarzelle [pm <sup>3</sup> ·10 <sup>6</sup> ] | 1588,4                                                              | 1680,1                                                              |
| Zahl der Formeleinheiten/Zelle                                 | 4                                                                   | 4                                                                   |
| röntgenograph. Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]                    | 1,573                                                               | 1,839                                                               |
| linearer Absorptionskoeffizient [cm <sup>-1</sup> ]            | 10,92                                                               | 54,04                                                               |
| Absorptionskorrektur                                           | –                                                                   | empirisch ( $\psi$ -scan)                                           |
| sin $\theta_{\max}$ / $\lambda$ [Å <sup>-1</sup> ]             | 0,6168                                                              | 0,6168                                                              |
| Zahl der unabhängigen Reflexe                                  | 1518                                                                | 1546                                                                |
| Zahl der beobachteten Reflexe <sup>a</sup>                     | 1384                                                                | 1311                                                                |
| Zahl der Variablen                                             | 140                                                                 | 140                                                                 |
| für beobachtete Reflexe <sup>b</sup>                           | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,026<br><i>R</i> <sub>2</sub> = 0,030      | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0,033<br><i>R</i> <sub>2</sub> = 0,031      |

<sup>a</sup> Beobachtete Reflexe:  $I > 2\sigma(I)$ ; <sup>b</sup> *R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub>: ungewichteter bzw. gewichteter *R*-Wert; Definitionen von *R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub> und  $\sigma$  s. [8].

Tab. II. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) mit Standardabweichungen.

|              | x        | y       | z       | U <sub>(eq)</sub> <sup>a</sup> |
|--------------|----------|---------|---------|--------------------------------|
| <b>1:</b> Mn | 0        | 4972(1) | 2500    | 25(1)                          |
| Cl           | - 735(1) | 6813(1) | 3684(1) | 40(1)                          |
| N1           | 854(1)   | 3662(1) | 3714(1) | 29(1)                          |
| N2           | 1711(1)  | 1406(2) | 2320(1) | 32(1)                          |
| N3           | 420(1)   | 2266(1) | 1630(1) | 26(1)                          |
| C1           | 815(1)   | 1259(2) | 2492(1) | 26(1)                          |
| C2           | 479(1)   | 1964(2) | 3529(1) | 27(1)                          |
| C3           | 1779(1)  | 3566(3) | 3701(2) | 39(1)                          |
| C4           | 2058(1)  | 3083(2) | 2613(1) | 36(1)                          |
| C5           | 1761(1)  | 1157(3) | 1172(1) | 39(1)                          |
| C6           | 992(1)   | 2091(3) | 714(1)  | 36(1)                          |
| <b>2:</b> Mn | 0        | 4862(1) | 2500    | 28(1)                          |
| Br           | - 726(1) | 6824(1) | 3726(1) | 41(1)                          |
| N1           | 859(2)   | 3601(4) | 3656(3) | 31(1)                          |
| N2           | 1714(2)  | 1404(4) | 2311(2) | 33(1)                          |
| N3           | 415(2)   | 2225(4) | 1649(2) | 29(1)                          |
| C1           | 819(2)   | 1241(4) | 2489(3) | 30(1)                          |
| C2           | 485(2)   | 1931(4) | 3489(3) | 32(1)                          |
| C3           | 1784(3)  | 3527(6) | 3648(3) | 41(2)                          |
| C4           | 2061(3)  | 3059(5) | 2589(3) | 39(2)                          |
| C5           | 1758(3)  | 1168(6) | 1201(3) | 41(2)                          |
| C6           | 982(3)   | 2036(6) | 758(3)  | 41(2)                          |

<sup>a</sup> Definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub>-Tensors.

ner [6]. Die H-Atome wurden auf berechneten Positionen in die Verfeinerungen einbezogen.

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. In den letzten Zyklen der Verfeinerungen waren die Parameterverschiebungen kleiner als 0,1  $\sigma$ . Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [7]. Die Atomparameter für **1** und **2** sind in Tab. II aufgeführt, Tab. III enthält die wichtigsten Abstände und Winkel\*.

## Ergebnisse

Bei der Reaktion von MnCl<sub>2</sub> oder MnBr<sub>2</sub> in Methanol mit C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>, einem 2:2-Kondensationsprodukt aus Diethylentriamin und Glyoxal [3,4], erhält man die Komplexe [MnCl<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)] (**1**) bzw. [MnBr<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)] (**2**).

Die Darstellung von [MnI<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)] (**3**) und [MnI<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)]·xCHCl<sub>3</sub> (**4**) in dem nichtkoordinierenden Lösungsmittel Chloroform erfordert zu-

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53832 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel (pm bzw. °) für **1** und **2** mit Standardabweichungen.

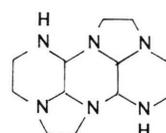
|                       |          |                       |          |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| <b>1:</b> Mn-Cl       | 239,2(1) | <b>2:</b> Mn-Br       | 254,2(1) |
| Mn-N1                 | 229,9(1) | Mn-N1                 | 228,2(3) |
| Mn-N3                 | 248,7(1) | Mn-N3                 | 248,4(3) |
| Cl-Mn-Cl <sup>a</sup> | 105,6(1) | Br-Mn-Br <sup>a</sup> | 103,4(1) |
| Cl-Mn-N1              | 97,9(1)  | Br-Mn-N1              | 96,9(1)  |
| Cl-Mn-N1 <sup>a</sup> | 113,7(1) | Br-Mn-N1 <sup>a</sup> | 115,4(1) |
| Cl-Mn-N3              | 158,1(1) | Br-Mn-N3              | 159,6(1) |
| Cl-Mn-N3 <sup>a</sup> | 96,1(1)  | Br-Mn-N3 <sup>a</sup> | 96,8(1)  |
| N1-Mn-N1 <sup>a</sup> | 126,9(1) | N1-Mn-N1 <sup>a</sup> | 127,4(1) |
| N1-Mn-N3              | 76,0(1)  | N1-Mn-N3              | 76,4(1)  |
| N1-Mn-N3 <sup>a</sup> | 58,6(1)  | N1-Mn-N3 <sup>a</sup> | 58,7(1)  |
| N3-Mn-N3 <sup>a</sup> | 62,7(1)  | N3-Mn-N3 <sup>a</sup> | 63,1(1)  |

<sup>a</sup> Bezieht sich auf die Transformation  $-x, y, 0,5 - z$ .

nächst die Bildung einer löslichen Ausgangsverbindung [MnI<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Auch [Mn(NCS)<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>)]·xCHCl<sub>3</sub> (**5**) wird aus CHCl<sub>3</sub> über das analoge [Mn(NCS)<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] isoliert.

Die Kristallstrukturen von **1** und **2** (s. u.) zeigen in Verbindung mit den Elementaranalysen sowie den IR-Spektren des freien [3] und komplexierten Liganden, daß C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> bei allen fünf Verbindungen auf die gleiche Weise an Mangan(II) koordiniert ist.

Der in freier Form zentrosymmetrische Ligand [3] erfährt bei der Komplexbildung eine Konfigurationsumwandlung, die bereits bei der Bildung der ent-

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>

sprechenden Cadmiumkomplexe beobachtet wurde [3,4]. C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub> besitzt im Komplex kristallographische C<sub>2</sub>-Symmetrie und fungiert als vierzähliger Chelatligand (s. auch Abb. 1).

Für Mangan(II) ergibt sich daraus eine ungewöhnliche Koordination. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1** (**2** ist nicht dargestellt; die isotyp kristallisierenden Verbindungen unterscheiden sich nicht signifikant, s. dazu Tab. III).

Mangan ist sechsfach koordiniert. Das Koordinationspolyeder läßt sich beschreiben als verzerrtes Tetraeder aus zwei Chlor- und zwei Stickstoffatomen (N1 und N1') mit zwei zusätzlichen, aus Richtung der Tetraederkante N1-N1' komplexierenden Atomen (N3 und N3').

Damit verbunden sind eine Aufweitung des Winkels N1-Mn-N1' gegenüber dem Tetraederwinkel

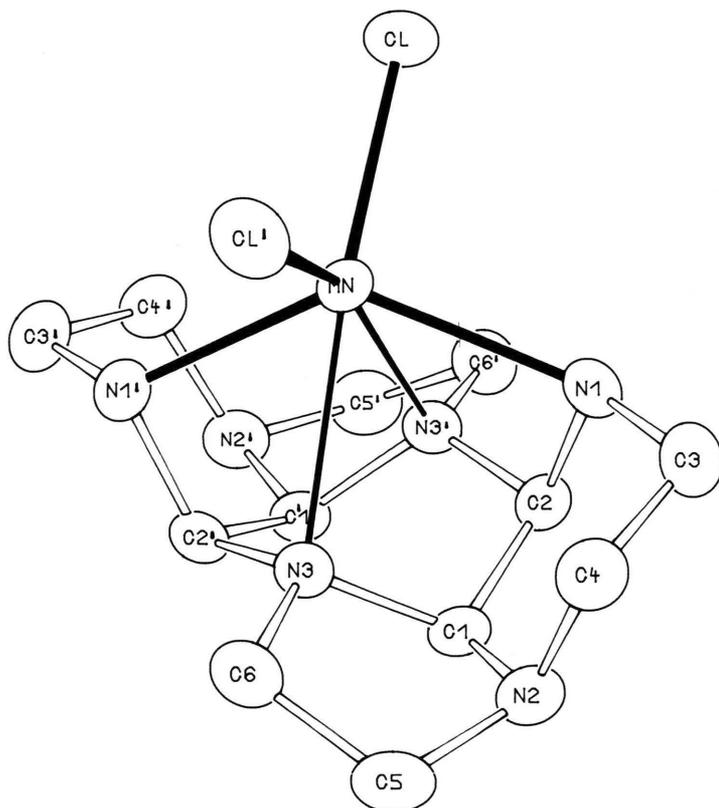


Abb. 1. ORTEP-Plot [9] von **1** (ohne H-Atome); Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Der Komplex besitzt kristallographische  $C_2$ -Symmetrie.

auf  $126,9^\circ$  und extrem kleine Winkel  $N3-Mn-N3'$  ( $62,7^\circ$ ) und  $N1-Mn-N3'$  ( $58,6^\circ$ ).

Diese Winkel sind noch deutlich kleiner als  $N-Mn-N$ -Winkel in  $Mn(II)$ -Komplexen mit 2,2'-Bichinolin [11, 12], 2,2'-Bipyridin [13] oder 1,4,7-Triazacyclononan [14], wo Werte zwischen  $70,2^\circ$  und  $76,7^\circ$  registriert werden.

Die unregelmäßige Mangan-Koordination wird auch durch unterschiedliche  $Mn-N$ -Abstände von 229,9 ( $Mn-N1$ ) und 248,7 pm ( $Mn-N3$ ) (für **2**: 228,2 bzw. 248,4 pm) verdeutlicht. Die Differenzen sind größer als in allen bisher untersuchten  $Mn(II)$ -Komplexen mit mehrzähligen Stickstoff-Liganden (s. z. B. [11–19]).

Wie durch diese Umgebung von  $Mn(II)$  Substitutionsreaktionen unter Erhalt des  $\{(C_{12}H_{22}N_6)Mn\}^{2+}$ -Fragmentes oder die kinetische Stabilität der Komplexe beeinflusst werden, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Abb. 2 zeigt, daß der  $C_{12}H_{22}N_6$ -Ligand das  $Mn^{2+}$ -Ion sterisch optimal einseitig abschirmt.

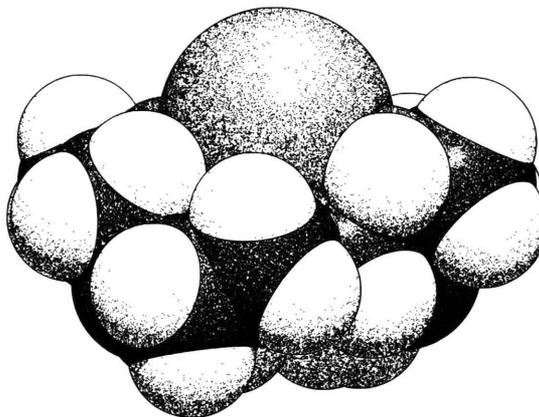


Abb. 2. Kalottenmodell [10] des  $\{(C_{12}H_{22}N_6)Mn\}^{2+}$ -Fragmentes von **1** und **2** zur Darstellung der halbseitigen Abschirmung von  $Mn^{2+}$ .

Dem Fonds der Chemischen Industrie wird für die finanzielle Unterstützung gedankt. H. S. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Liebig-Stipendiums.

- [1] P. Stolz und S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 175 (1988).  
[2] S. Pohl, W. Saak und P. Stolz, *Z. Naturforsch.* **43b**, 171 (1988).  
[3] H. Strasdeit, W. Saak, S. Pohl, W. L. Driessen und J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **27**, 1557 (1988).  
[4] H. Strasdeit und S. Pohl, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1579 (1988).  
[5] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame und P. J. Hayward, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1352.  
[6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976); G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen (1986).  
[7] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).  
[8] S. Pohl, *Z. Kristallogr.* **159**, 211 (1982).  
[9] C. K. Johnson, ORTEP-II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA (1976).  
[10] E. Keller, SCHAKAL 86, Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).  
[11] E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 162.  
[12] L. Y. Chung, E. C. Constable, J. Lewis, P. R. Raithby und P. T. Kaye, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2121.  
[13] P. O. Lumme und E. Lindell, *Acta Crystallogr. C* **44**, 436 (1988); M. V. Veidis, B. Dockum, F. F. Charron (Jr.), W. M. Reiff und T. F. Brennan, *Inorg. Chim. Acta* **53**, L197 (1981).  
[14] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **126**, 39 (1987).  
[15] Y. Nishida, *Chem. Lett.* **1987**, 2151.  
[16] D. Luneau, J.-M. Savariault und J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **27**, 3912 (1988).  
[17] B. Mabad, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues und D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **25**, 1420 (1986).  
[18] S. M. Rocklage, S. H. Sheffer, W. P. Cacheris, S. C. Quay, F. E. Hahn und K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **27**, 3530 (1988).  
[19] S. Brooker, V. McKee und W. B. Shepard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2555.