

# Darstellung, $^{11}\text{B}$ -, $^{13}\text{C}$ -NMR- und Schwingungsspektren von Cyanomethylhexahydro-closo-Hexaborat(1-), $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]^-$ sowie Kristallstruktur von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$

Preparation,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and Vibrational Spectra of Cyanomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-),  $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]^-$ , and the Crystal Structure of  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$

A. Franken, W. Preetz\*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 471–476 (1994); eingegangen am 2. November 1993

Cyanomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-), Crystal Structure,  $^{11}\text{B}$  NMR Spectra, Vibrational Spectra

By reaction of  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  with chloroacetonitrile in dichloromethane the cyanomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-),  $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]^-$  is formed. The compound has been separated from excess  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose. The crystal structure of  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  has been determined by single crystal X-ray diffraction analysis; triclinic, space group  $\overline{\text{P}1}$  with  $a = 7.503(3)$ ,  $b = 12.0949(8)$ ,  $c = 14.6572(11)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 79.399(6)^\circ$ ,  $\beta = 79.19(2)^\circ$ ,  $\gamma = 89.2(2)^\circ$ . The  $^{11}\text{B}$  NMR spectrum is consistent with a mono hetero substituted octahedral  $\text{B}_6$  cage. In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$  a singlet at 131.9 ppm (CN) and a quartet at 2.97 ppm with  $^1J(\text{C},\text{B}) = 54.7$  Hz ( $\text{CH}_2$ ) are observed. The IR and Raman spectra exhibit a very strong CN stretching band at  $2218\text{ cm}^{-1}$ .

## Einleitung

Von den immer noch wenigen bekannten Derivaten des mäßig stabilen closo-Hexahydrohexaborats  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  sind bisher durch Röntgenstrukturanalyse nur verschiedene Salze der perhalogenierten Spezies  $[\text{B}_6\text{X}_6]^{2-}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [1,2], von  $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$  [3] und von  $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)]^{2-}$  [4] aufgeklärt worden. Die vor einigen Jahren synthetisierten Monoalkylverbindungen  $[\text{B}_6\text{H}_5\text{R}]^{2-}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$  und  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ , vermögen als schwache Brönsted-Basen ein Proton anzulagern und stehen in Protolysegleichgewichten mit den Spezies  $[\text{B}_6\text{H}_5\text{R}]^-$  [5]. Diese Alkylderivate sind nur durch ihre Schwingungsspektren charakterisiert worden.

Im folgenden wird über die erstmalige Darstellung des einfach substituierten Derivats  $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]^-$ , seine  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie die IR- und Raman-Spektren berichtet. Vom Tetraphenylphosphoniumsalz (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  ist eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden.

## Experimentelles

### a) Darstellung von (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$

In die farblose Lösung von 550 mg (1 mmol) (TBA) $[\text{B}_6\text{H}_6]$  in 10 ml trockenem Dichlormethan lässt man 2,3 g (30 mmol) Chloracetonitril eintropfen, wobei eine schwache Gelbfärbung auftritt. Nach einstündigem Erwärmen auf  $60^\circ\text{C}$  trennt man nach dem Abkühlen durch Zugabe von  $\text{CsOAc/EtOH}$  zunächst überschüssige Ausgangssubstanz als schwerlösliches  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$  ab. Mit der anschließend zugefügten Lösung  $\text{CsOH/EtOH}$  fällt  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$  als schleimiger, weißer Niederschlag aus, der zuerst mit Ethanol, dann mit Ether gewaschen und getrocknet wird. Den Extrakt mit 20 ml 1 M NaCl trennt man an einer DEAE-Celluloseionenaustauschersäule von 30 cm Länge und 2 cm Durchmesser unter Verwendung einer 1 M NaCl-Elutionslösung [6]. Aus der Fraktion von 190–240 ml fällt bei Zugabe einer gesättigten wässrigen (TPP)Cl-Lösung nach Ansäuern auf  $\text{pH} = 5$  mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  farbloses (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  aus, das im Vakuum über KOH getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 220 mg (48%). Beim langsamen Abkühlen der in siedendem Alkohol hergestellten Lösung bilden sich rautenförmige Einkristalle von (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$ , die mit kaltem Ethanol und Ether gewaschen werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

### b) Röntgenstrukturanalyse

Ein rautenförmiger Einkristall wurde mit Paraffin in einem 0,5 mm Markröhrchen befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf Nonius. Reflexsymmetrie und fehlende systematische Auslösungen deuteten auf die Raumgruppen  $P\bar{1}$  bzw.  $P\bar{1}$  hin, die letztere wurde durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt. Die Atomlagen ließen sich mit direkten Methoden bestimmen (SHELXS-86 [7]). Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELX-76 [8] verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter enthält Tab. II. Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tab. III zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt, die Zeichnungen mit dem modifizierten ORTEP-Programm angefertigt [9]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57967, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von (TPP)[B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>CN)].

Formel	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> B <sub>6</sub> NP
Molmasse	450,26
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	Nr. 2/P $\bar{1}$
$a$ [Å]	7,503(3)
$b$ [Å]	12,0949(8)
$c$ [Å]	14,6572(11)
$\alpha$ [°]	79,399(6)
$\beta$ [°]	79,19(2)
$\gamma$ [°]	89,2(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1283,9(9)
Formeleinheiten	2
Strahlung	MoK <sub>α</sub> , $\lambda = 0,71069$ Å
2 $\theta$ -Bereich [°]	4–40
Abtastung	$\omega/2\theta$
Max. Meßzeit pro Reflex	60 s
Korrekturen	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Gemessene Reflexe	2648
Unabhängige Reflexe	2384
Berücksichtigte Reflexe	2384 ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ )
Parameterzahl	235
Gütefaktoren	$R = 0,0374$ , $R_w = 0,0373$

Tab. II. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und Äquivalenzwerte der Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von (TPP)[B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>CN)].

Atom	$x$	$y$	$z$	U(eq)
B(1)	1216(5)	–1505(3)	7240(2)	51(1)
B(2)	3516(5)	–1377(3)	7079(3)	56(1)
B(3)	2203(5)	–916(3)	8015(3)	62(1)
B(4)	1149(7)	–2248(4)	8375(3)	81(1)
B(5)	2488(5)	–2678(3)	7421(2)	55(1)
B(6)	3507(6)	–2107(3)	8203(3)	76(1)
C(1)	–317(4)	–1119(3)	6618(2)	67(1)
C(2)	240(5)	–1317(3)	5666(3)	70(1)
N	697(5)	–1490(3)	4917(3)	98(1)
P	605(1)	3166(1)	7624(1)	38(1)
CA1	1712(3)	3461(2)	8535(2)	38(1)
CA2	2926(4)	2678(3)	8873(2)	49(1)
CA3	3821(4)	2867(3)	9564(2)	52(1)
CA4	2391(4)	4639(3)	9572(2)	52(1)
CA5	3541(4)	3846(3)	9915(2)	54(1)
CA6	1462(4)	4450(2)	8881(2)	43(1)
CB1	–705(3)	4337(2)	7210(2)	39(1)
CB2	–2317(4)	4551(3)	7790(2)	50(1)
CB3	–3362(5)	5444(3)	7508(2)	60(1)
CB4	–2832(5)	6117(3)	6647(3)	65(1)
CB5	–1262(5)	5910(3)	6059(3)	67(1)
CB6	–190(5)	5025(2)	6341(2)	52(1)
CC1	2373(3)	2897(2)	6699(2)	41(1)
CC2	3822(4)	3658(3)	6391(2)	62(1)
CC3	5219(5)	3483(4)	5689(3)	77(1)
CC4	5187(6)	2550(4)	5294(3)	79(1)
CC5	3790(6)	1779(4)	5590(2)	74(1)
CC6	2374(5)	1955(3)	6299(2)	55(1)
CD1	–948(3)	1997(2)	8068(2)	39(1)
CD2	–1144(4)	1410(2)	8985(2)	49(1)
CD3	–2378(4)	524(3)	9292(3)	64(1)
CD4	–3407(5)	229(3)	8692(3)	65(1)
CD5	–3246(4)	815(3)	7788(3)	60(1)
CD6	–2025(4)	1699(3)	7472(2)	50(1)

### c) Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Karlsruhe, bei 128,358 MHz (<sup>11</sup>B) mit D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel und internem Locksignal sowie (BF<sub>3</sub>)O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in 0,1 M Lösung als externem Standard und bei 100,614 MHz (<sup>13</sup>C) mit TMS als externem Standard.

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer NIC-5DXB der Fa. Nicolet an Preßlingen mit 3 mg des Hexaborats in 250 mg KBr registriert. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente das FT-Raman-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker bei Anregung mit einem YAG-Laser bei 1064 nm.

## Ergebnisse und Diskussion

### Darstellung und Eigenschaften

Nach kürzlich durchgeföhrten Berechnungen zur elektronischen Struktur von  $B_6$ -Käfigmolekülen mit einer Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF) [10] liegt das Maximum der Elektronendichte oberhalb der Oktaederflächen. Es entspricht den 3-Zentren-2-Elektronenbindungen der BBB-Facetten. Bei Substitutionsreaktionen ist daher von einem elektrophilen Angriff in diesen Bereichen auszugehen. Im Fall des Chloracetonitrils bewirkt insbesondere das Chloratom durch seinen -I-Effekt eine Positivierung der Methylengruppe. Diese greift eine der Oktaederflächen des  $B_6$ -Käfigs elektrophil an, wobei gleichzeitig das Chloridion abgespalten wird. Der Übergangszustand stabilisiert sich durch Verdrängung eines H-Atoms auf eine Facette und Knüpfung der  $B-CH_2CN$ -Bindung. Wie die erwähnten Alkylverbindungen [5] entsteht auch das Cyanomethyllderivat in der protonierten Form. Erst in starker basischem Medium erhält man deprotonierte zweifach negative Anionen, die Alkalialze, z. B.  $Cs_2[B_6H_5(CH_2CN)]$  bilden.

Die in Wasser gut löslichen Alkalialze zeigen darin eine basische Reaktion:



Bei vorsichtigem Ansäuern entstehen quantitativ die protonierten einfach negativen Anionen, die mit  $(TBA)^+$ - oder  $(TPP)^+$ -Kationen in Wasser schwer lösliche, in Dichlormethan, Acetonitril und Aceton gut lösliche Salze bilden. Die potentiometrische Titration ergibt für das korrespondierende Brönsted Säure-Base-Paar eine typische Pufferkurve [11], aus der  $pK_a = 5,25$  ermittelt wird.

### Beschreibung der Kristallstruktur

Die Einföhrung der  $CH_2CN$ -Gruppe wirkt sich nur wenig auf die Geometrie des regelmäßigen  $B_6$ -Käfigs aus. Im Gegensatz zum Cyano- und Nitro-derivat findet man keine Stauchung [3, 4], und die Bindungswinkel der Oktaederfacetten weichen nur wenig von  $60^\circ$  ab. In dem in Abb. 1 wiedergegebenen Molekülion ist der fast lineare Substituent ( $\angle C_1-C_2-N = 178,2^\circ$ ) annähernd unter dem Tetraederwinkel ( $\angle B_1-C_1-C_2 = 111,1^\circ$ ) gebunden. Während der  $B_1-C_1$ -Abstand mit 1,598 Å einen üblichen Wert aufweist, ist die  $C_1C_2$ -Bindungslän-

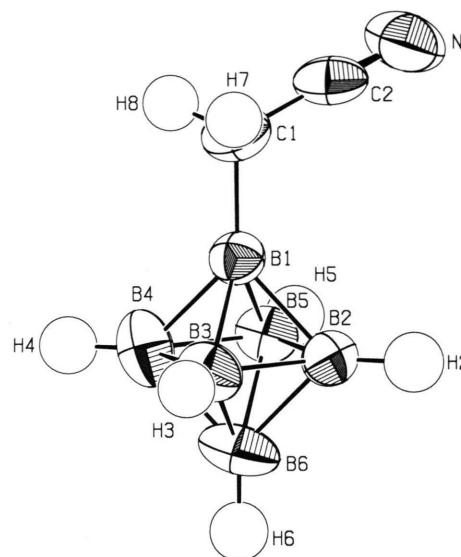


Abb. 1. Struktur des  $[B_6H_6(CH_2CN)]^-$ -Anions (ohne das  $H_{fac}$ -Atom) mit 50% Schwingungsellipsoide und Atombezeichnung.

ge mit 1,452 Å ungewöhnlich kurz und liegt zwischen einer C-C-Einfach- und Doppelbindung. Auch die CN-Bindung ist mit 1,128 Å kürzer als in  $Cs_2[B_6H_5(CN)]$  mit 1,164 Å [3], entspricht aber der in anderen Alkylcyaniden. Die an  $B_2$  bis  $B_6$  gebundenen H-Atome werden mit den üblichen Abständen von 1,09 bis 1,14 Å gefunden. Das zusätzliche sechste H-Atom  $H_{fac}$  ließ sich nicht verfeinern. In Analogie zu den Strukturuntersuchungen an  $[B_6H_7]^-$  [12] wird angenommen, daß es sich oberhalb der  $B_3B_4B_6$ -Facette befindet, da diese gegenüber den anderen Oktaederflächen um 1,2% aufgeweitet ist.

$C_2 - N$	1,128(4)
$C_1 - C_2$	1,452(5)
$B_1 - C_1$	1,598(4)
$B_1 - B_2$	1,712(4)
- $B_3$	1,720(4)
- $B_4$	1,728(5)
- $B_5$	1,720(4)
$B_2 - B_3$	1,711(4)
- $B_5$	1,713(4)
- $B_6$	1,716(5)
$B_3 - B_4$	1,747(5)
- $B_6$	1,731(5)
$B_4 - B_5$	1,727(5)
- $B_6$	1,743(6)
$B_5 - B_6$	1,739(4)

Tab. III. Bindungsabstände [Å] im Anion  $[B_6H_6(CH_2CN)]^-$ .

Der Gitteraufbau von  $(\text{TPP})[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$ , in dem protonierte einfach negative Clusteranionen vorliegen, unterscheidet sich beträchtlich von dem der früher untersuchten einfach substituierten Derivate des  $\text{B}_6$ -Systems, die als Alkalialsalze zweifach negative nicht protonierte Anionen enthalten. Während die letzteren eine vom  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ -Typ abgeleitete Struktur aufweisen, liegen im  $(\text{TPP})[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  in Richtung der  $c$ -Achse Stapel von Doppelschichtpaketen vor. Das verdeutlicht Abb. 2, die im oberen Teil das Stereopaar der Elementarzelle, darunter den durch die Ladungsschwerpunkte der Kationen und Anionen charakterisierten Aufbau des Ionengitters wieder-

gibt. Der Abstand der Netzebenen innerhalb einer Doppelschicht ist mit  $6,66\text{\AA}$  deutlich kleiner als zwischen den Doppelschichten mit  $7,73\text{\AA}$ . Der Grund für die Aufweitung liegt in den aufeinander zuweisenden Substituenten. Jedes Ion ist innerhalb einer Doppelschicht T-förmig von 3 Gegenionen im Abstand von  $6,12$  bis  $6,66\text{\AA}$  koordiniert. Ein weiteres aus der nächsten Doppelschicht ist  $8,97\text{\AA}$  entfernt, so daß sich eine verzerrt quadratische, nicht ganz planare Koordination ergibt. In Richtung der  $a$ -Achse findet man die deckungsgleiche Stapelung identischer Netzebenen im Abstand von  $7,503\text{\AA}$ .

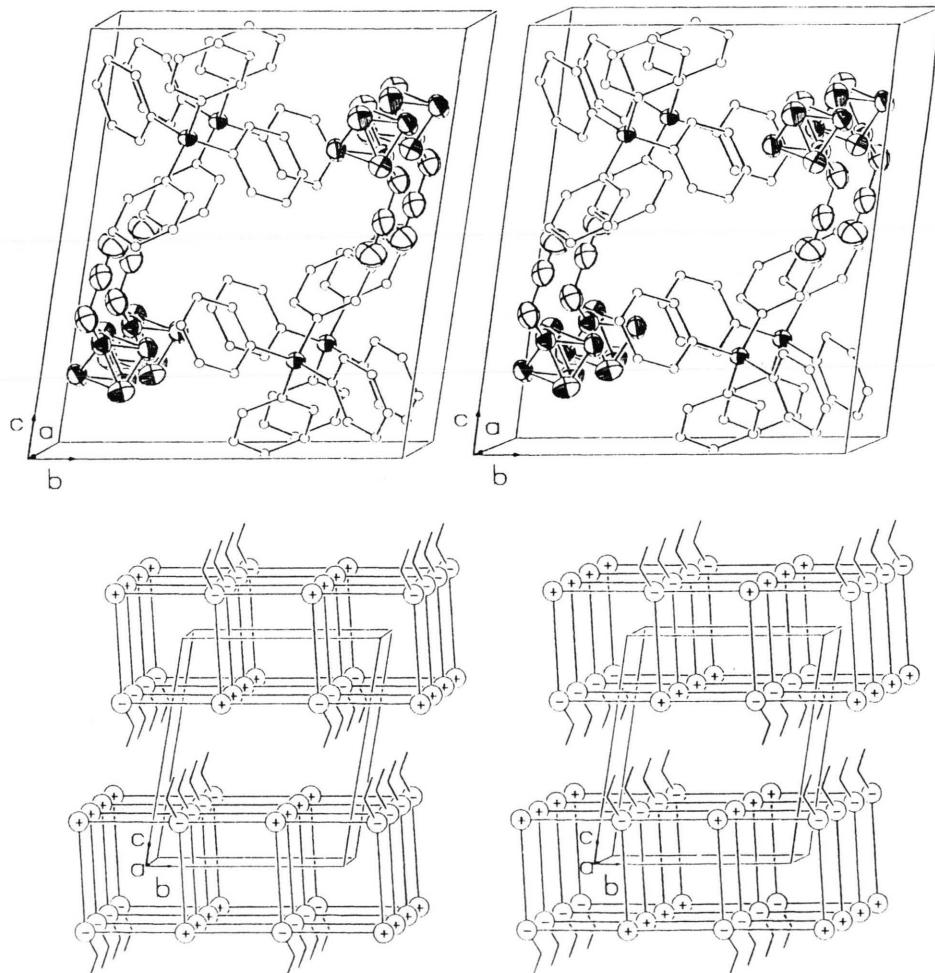


Abb. 2. Stereopaar der Elementarzelle von  $(\text{TPP})[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  (oben) und Aufbau des Ionengitters (unten).

### NMR-Spektren

Aus dem Vergleich der in Abb. 3 wiedergegebenen  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit denen der systematisch untersuchten Halogenohydrohexaborate [1] folgt eindeutig das Vorliegen eines einfach substituierten  $\text{B}_6$ -Clusters. Die aufgrund der Intensitätsverhältnisse und der B-H-Kopplungskonstanten zugeordneten Signale sind in Tab. IV zusammengestellt. Wie bei den Alkylderivaten von  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  [5] absorbiert der substituierte B-Kern bei tiefstem Feld. Diese Entschirmung des *ipso*-Boratoms kann mit dem schwachen  $\sigma$ -Acceptorvermögen der  $\text{CH}_2\text{CN}$ -Gruppe erklärt werden. Das Signal des antipodalen B-Kerns B(6) ist mit  $\delta = -24,3$  ppm im Vergleich zu  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  ( $\delta = -13,5$  ppm) deutlich zu höherem Feld verschoben. Auch die äquatorialen B-Kerne sind geringfügig abgeschirmt.

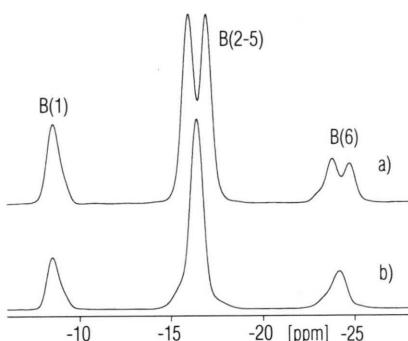


Abb. 3.  $^{11}\text{B}$ -(a) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (b) von (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Tab. IV.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten [chemische Verschiebung  $\delta$  [ppm], Kopplungskonstanten  $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$  [Hz], Intensitäten und Zuordnungen] von  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$  in  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur.

	Sig. <sup>a</sup>	$\delta$	$J$	Int.	Zuord.
$\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$	s	- 8,5		1	B(1)
	d	-16,4	125,21	4	B(2-5)
	d	-24,3	122,08	1	B(6)

<sup>a</sup> Signalformen im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum, s = Singulett, d = Dublett.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$  beobachtet man für die an den  $\text{B}_6$ -Cluster gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppierung aufgrund der Kopplung von  $^{13}\text{C}$  (spin = 1/2) mit  $^{11}\text{B}$  (spin = 3/2) ein 1:1:1:1-Quartett bei 2,97 ppm mit der Kopplungskonstanten  $^1J(\text{C}, \text{B}) = 54,7$  Hz. Das Signal der CN-Gruppe tritt als Singulett bei 131,9 ppm auf.

### Schwingungsspektren

In den in Abb. 4 wiedergegebenen IR- und Raman-Spektren von  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2\text{CN})]$  wird die intensive CN-Valenzschwingung im Vergleich zu  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$  ( $2149 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_4(\text{CN})_2]$  ( $2170 \text{ cm}^{-1}$ ) [3] bei der deutlich höheren Frequenz  $2218 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet und liegt damit in dem Bereich, der für Alkylnitrile typisch ist. Als Folge der gegenüber  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  erniedrigten Symmetrie sind die B-H-Valenzschwingungen und die  $\text{B}_6$ -Gerüstschwingungen im Raman-Spektrum vielfach aufgespalten. Wegen der starken Kopplungen zwischen den Käfig- und Substituentenschwingungen ist die eindeutige Zuordnung der Banden schwierig.

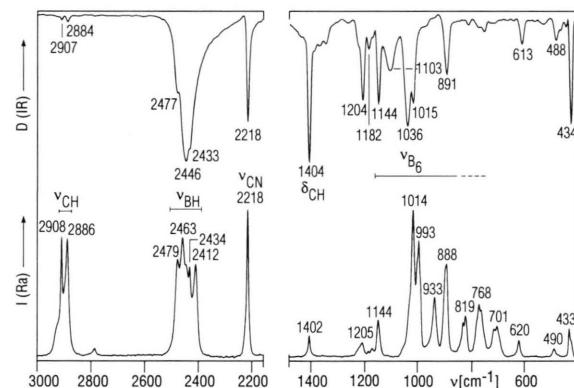


Abb. 4. IR- und Raman-Spektrum von (TPP) $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CN})]$ ,  $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$ .

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] A. Heinrich, H.-L. Keller, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **45b**, 184 (1990).
- [2] J. Thesing, J. Baurmeister, W. Preetz, D. Thiery, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch.* **46b**, 800 (1991).
- [3] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, *Z. Naturforsch.* **48b**, 598 (1993).
- [4] A. Franken, W. Preetz, M. Rath, K.-F. Hesse, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1727 (1993).
- [5] A. Heinrich, W. Preetz, H. C. Marsmann, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1647 (1988).
- [6] M. G. Hake, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **47b**, 1119 (1992).
- [7] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen (1986).
- [8] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for crystal structure determination, Universität Cambridge (1976).
- [9] C. K. Johnson, Rep. ONRL-3794, Oak Ridge National, Laboratory, TN (1965).
- [10] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnerring, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 437 (1993).
- [11] A. Heinrich, W. Preetz, J. Thesing, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1319 (1988).
- [12] K. A. Solntsev, Yu. A. Buslaev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **31**, 633 (1986).