

Trichloroberyllat-Komplexe von Dimethylcyanamid, Morpholin und 4,4'-Bipyridin

Trichloroberyllate Complexes of Dimethyl Cyanamide, Morpholine, and 4,4'-Bipyridine

Bernhard Neumüller und Kurt Dehnicke*

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 2006.

Professor Hanskarl Müller-Buschbaum zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract. The trichloroberyllate complexes $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2)]$ (**1**), $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]$ (**2**), and $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-bipy})]$ (**3**) were prepared by reactions of $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ with dimethyl cyanamide, trimethylsilylmorpholate, and 4,4'-bipyridine, respectively, in dichloromethane solutions. **1-3** were characterized by X-ray crystallography and by IR-spectroscopy.

1· CH_2Cl_2 : Space group P1, $Z = 1$, lattice dimensions at 173 K: $a = 714.2(1)$, $b = 919.5(2)$, $c = 1233.4(2)$ pm, $\alpha = 94.97(1)^\circ$, $\beta = 90.86(1)^\circ$, $\gamma = 111.90(1)^\circ$, $R_1 = 0.0310$. In the complex anion $[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2)]^-$ the dimethyl cyanamide ligand is coordinated via a linear $\text{Be}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{NMe}_2$ arrangement, the CH_2Cl_2 molecules forming linear chains by hydrogen bridges $\cdots\text{HCH}\cdots\text{Cl}\cdots$ with the chlorine atoms of the $\{\text{BeCl}_3\}^-$ groups.

2: Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, lattice dimensions at 173 K: $a = 1050.9(1)$, $b = 1099.7(1)$, $c = 1308.3(2)$ pm, $\alpha = 87.57(1)^\circ$, $\beta = 70.97(1)^\circ$, $\gamma = 74.58(1)^\circ$, $R_1 = 0.0397$. The complex anions are dimerized by centrosymmetric puckered eight-membered $[\text{Be}-\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}]_2$ rings.

3· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: Space group $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, lattice dimensions at 173 K: $a = 1095.4(1)$, $b = 1559.6(2)$, $c = 1869.8(3)$ pm, $\alpha = 79.12(1)^\circ$, $\beta = 73.83(1)^\circ$, $\gamma = 78.76(1)^\circ$, $R_1 = 0.0548$. The complex contains dianions $[\text{Cl}_3\text{Be}(\mu\text{-bipy})\text{BeCl}_3]^{2-}$ with Be–N distances of 177.0(6) and 178.5(6) pm. Both $\{\text{BeCl}_3\}^-$ groups form C–H \cdots Cl hydrogen bridges with the dichloromethane molecules.

Keywords: Beryllium; Trichloroberyllate complexes; Dimethylcyanamide; Morpholine; 4,4'-Bipyridine

1 Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten haben wir über verschiedene Donor-Akzeptorkomplexe des Trichloroberyllations mit *N*-Donormolekülen berichtet, die mit den entsprechenden Bortrichloridaddukten isoelektronisch sind [1, 2]:



Verbindungen dieses Typs sind durch Reaktionen des in Dichlormethan leicht löslichen Hexachlorodiberyllats $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ [3] mit den von uns angewandten Donormolekülen D, nämlich Pyridin, TMEDA [1] $\text{Me}_3\text{Si}-\text{NMe}_2$ und Dimethylamin [2] leicht zugänglich. Wir setzen hier unsere Arbeiten zu diesem Thema fort mit den Donormolekülen Dimethylcyanamid, Morpholin und 4,4'-Bipyridin.

Von Dimethylcyanamid, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NMe}_2$, als Komplexligand sind Strukturen von Hauptgruppenelementen bisher unbekannt, dagegen sind einige Komplexe des Molybdäns [4], des Platins [5] und von Kupfer(I) beschrieben [6]. Dabei zeigt sich, daß der Koordinationsmodus des Dimethylcyanamids in den Molybdänkomplexen vom η^2 -Typ ist, in denen von Pt^{II} und Cu^{I} vom η^1 -Typ.

Das Morpholinmolekül, $\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}$, wurde in Komplexen mit Hauptgruppenelementen strukturell nur anhand der Beispiele von $[\text{AlCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_2]$ [7] und $[\text{InCl}_4\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]^-$ [8] als *N*-gebundener Ligand beobachtet. Erst kürzlich wurde im $[\text{Li}_6\text{Cl}_6\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}_3]$ [8] auch ein Beispiel mit *O*–*N*-Brückenfunktion gefunden. Dagegen verzeichnet die Cambridge-Datenbank für Kristallographie 30 Beispiele von Übergangsmetallkomplexen mit *N*-gebundenen Morpholinliganden [9].

4,4'-Bipyridin fand vor allem in den letzten Jahren als Komplexligand im Hinblick auf seine Spacerfunktion in organisch-anorganischen Hybridmaterialien Interesse. Neben dem schon länger bekannten, schwingungsspektroskopisch charakterisierten Gold(III)-Komplex $\text{cis}\{[\text{AuCl}_2(4,4'\text{-Bipy})]\text{Cl}\}_n$ [10] sind kristallographisch bestimmte Beispiele mit Chloroliganden an den Komplexfragmenten [M] der

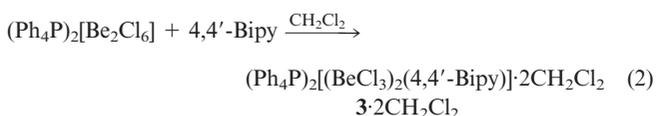
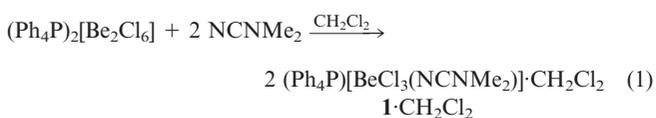
* Prof. Dr. K. Dehnicke
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
 D-35032 Marburg (Germany)
 Fax: ++49/(0)6421/2825653
 E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

Typen $\{[M](4,4'\text{-Bipy})[M]\}$ des Rutheniums [11], das dimere Beispiel vom Typ $\{[Rh]_2(4,4'\text{-Bipy})_2[Rh]_2\}$ [12], der tetramere Typ $\{[Ru]_4(4,4'\text{-Bipy})_4\}$ [13] sowie das lineare Polymere $\{[Re]_2(4,4'\text{-Bipy})\}_n$ [14] erwähnenswert. Beispiele von Komplexen mit Hauptgruppenelementen sind in der CCDC-Datenbank bisher nicht aufgeführt [9].

2 Ergebnisse

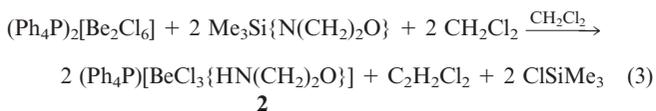
2.1 Herstellung der Komplexe

Die komplexen Chloroberyllate $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ und $3 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ entstehen durch Zugabe der äquivalenten Mengen Dimethylcyanamid bzw. 4,4'-Bipyridin, letzteres gelöst in Dichlormethan, zu Lösungen von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ [3] in Dichlormethan.



Nach dem Einengen der Lösungen im trockenen Stickstoffstrom lassen sich die Präparate als farblose, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle isolieren, die im Vakuum das eingelagerte Dichlormethan vollständig unter Zerfall der Kristalle abgeben. $2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ist weitaus weniger gut löslich als $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, so daß man zur Herstellung von Einkristallen die Hauptmenge des Präparats durch Filtration abtrennen muß.

Den Morpholinkomplex **3** erhielten wir unerwartet durch Einwirkung von Trimethylsilylmorpholinat auf eine Lösung von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ in Dichlormethan, eine Umsetzung, die wir in der Absicht ausgeführt haben, durch Abspaltung von ClSiMe_3 zu dem Substitutionsprodukt $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_4\{\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}\}_2]$ zu gelangen. Stattdessen nimmt die Reaktion unter Mitwirkung des Lösungsmittels den Verlauf von Gl. (3).



Reaktionen dieses Typs haben wir bei Chloroberyllaten bereits mehrfach beobachtet, zuletzt bei der Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$, die zu dem Dimethylamin-Addukt $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{HNMe}_2)]$ [2] führt. Ursache hierfür ist in allen Fällen die durch Lewis-Säuren wie AlCl_3 (hier BeCl_3^-) begünstigte Abspaltung von HCl aus Dichlormethan [15].

2.2 IR-Spektren

Die IR-Spektren der – lösungsmittelfreien – Komplexe **1–3** werden durch die Banden der $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen domi-

niert. Dennoch lassen sich einige charakteristische Banden der komplexen Anionen zuordnen. Im IR-Spektrum von **1** läßt sich $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ des Dimethylcyanamidliganden, die sich wegen der gestreckten Achse NCN und des kurzen Abstandes $\text{C}(1)\text{–N}(2)$ (s.u.) auch als $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ beschreiben läßt, als Dublett zweier starker Banden bei $2278/2212 \text{ cm}^{-1}$ beobachten. Ihr zweifaches Auftreten läßt sich, wie es auch in Acetonitrilkomplexen die Regel ist [16], als Fermi-Resonanz deuten, hier mit der Kombinationsschwingung $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$ bei 1058 cm^{-1} mit der $\rho\text{-CH}_3$ -Schwingung bei 1189 cm^{-1} . Im Spektrum des nichtkoordinierten Dimethylcyanamids¹⁾ tritt keine Fermi-Resonanz auf, weil die Summe der Wellenzahlen von $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$ und $\rho\text{-CH}_3$ ($1058 + 1207$) außerhalb des Frequenzbereichs von $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ bei 2215 cm^{-1} liegt. Die mittlere Lage der aufgespaltenen $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ im Spektrum von **1** (2247 cm^{-1}) ist damit gegenüber $\nu_{\text{as}}\text{NCN}$ im flüssigen Dimethylcyanamid¹⁾ um 32 cm^{-1} kürzerwellig, was wie auch in Acetonitrilkomplexen [16] mit dem schwach antibindenden Charakter des freien Elektronenpaares am Nitril-Stickstoffatom gedeutet werden kann, der durch die Koordination am Be-Atom von **1** verringert wird. Weitere Banden des koordinierten NCNMe_2 -Moleküls im Spektrum von **1**, die nur wenig verschiedene Frequenzlagen gegenüber dem nichtkoordinierten NCNMe_2 -Molekül einnehmen, finden wir bei 1440 (st, δCH_3), 1339 (w, $\nu_{\text{s}}\text{NCN}$), 1166 (w, $\nu_{\text{s}}\text{NC}_2$) und 764 (st, $\gamma\text{-NCN}$) cm^{-1} . Die antisymmetrische BeCl_3 -Valenzschwingung läßt sich der sehr starken Absorption bei 556 cm^{-1} , die symmetrische Schwingung einer schwachen Bande bei 465 cm^{-1} zuordnen. Beide Schwingungen werden mit ähnlichen Frequenzlagen auch in den Spektren anderer Trichloroberyllate beobachtet [1, 2]. Die Lage von νBeN läßt sich nicht sicher auffinden; sie wird vermutlich von anderen starken Banden im Bereich von $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ überdeckt.

Das IR-Spektrum des Morpholinkomplexes **2** ist sehr bandenreich (siehe experimentellen Teil), so daß wir auf eine detaillierte Zuordnung verzichten müssen. Die N–H -Valenzschwingung tritt als mittelstarke, sehr scharfe Bande bei 3176 cm^{-1} auf, was im Einklang mit dem kristallographischen Befund von $\text{N–H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken des zentrosymmetrischen dimeren Anions ist (s.u.). In dem ebenfalls zentrosymmetrischen Anion von $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{HNMe}_2)]$ [1] wird diese Bande nur wenig kürzerwellig bei 3203 cm^{-1} beobachtet.

In dem ebenfalls sehr bandenreichen IR-Spektrum von **3** läßt sich wie auch im Spektrum von **1** nur $\nu_{\text{as}}\text{BeCl}_3$ als starke Bande bei 594 cm^{-1} zuordnen. Die Banden des $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ions bleiben im Vergleich mit dem Spektrum von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ praktisch unbeeinflusst, die des koordinierten 4,4'-Bipy-Moleküls finden sich im Spektrum von **3** zumeist nur wenig verschoben gegenüber dem Spektrum des nichtkoordinierten 4,4'-Bipy-Moleküls. Auffällige Ausnahmen sind die $\gamma\text{-CH}$ -Schwingung des 4,4'-Bipy bei 607 cm^{-1} , die in **3**

¹⁾ IR-Spektrum in kapillarer Schicht zwischen AgCl -Scheiben gemessen.

Tabelle 1 Kristallographische Daten und Angaben zu den Strukturlösungen

| | (Ph ₄ P)[BeCl ₃ (NCNMe ₂)]·CH ₂ Cl ₂ | (Ph ₄ P)[BeCl ₃ {HN(CH ₂) ₄ O}] | (Ph ₄ P) ₂ [(BeCl ₃) ₂ (4,4'-Bipy)]·2CH ₂ Cl ₂ |
|--|--|--|--|
| Instrument | IPDS II (Stoe) | IPDS II (Stoe) | IPDS II (Stoe) |
| Strahlung | Mo-K _α | Mo-K _α | Mo-K _α |
| Summenformel | C ₂₈ H ₂₈ BeCl ₅ N ₂ P | C ₂₈ H ₂₉ BeCl ₃ NOP | C ₆₀ H ₅₂ Be ₂ Cl ₁₀ N ₂ P ₂ |
| Formelgewicht/g/mol | 609,75 | 541,88 | 1235,58 |
| Kristallabmessungen/mm | 0,18 × 0,18 × 0,06 | 0,25 × 0,21 × 0,21 | 0,23 × 0,1 × 0,04 |
| a/pm | 714,2(1) | 1050,9(1) | 1095,4(1) |
| b/pm | 919,5(2) | 1099,7(1) | 1559,6(2) |
| c/pm | 1233,4(2) | 1308,3(2) | 1869,8(3) |
| α/° | 94,97(1) | 87,57(1) | 79,12(1) |
| β/° | 90,86(1) | 70,97(1) | 73,83(1) |
| γ/° | 111,90(1) | 74,58(1) | 78,76(1) |
| Zellvolumen/pm ³ | 747,7(2)·10 ⁶ | 1376,3(3)·10 ⁶ | 2978,3(7)·10 ⁶ |
| Z | 1 | 2 | 2 |
| d _{rönt} /g/cm ³ | 1,354 | 1,308 | 1,378 |
| Kristallsystem | triklin | triklin | triklin |
| Raumgruppe | P1 | P $\bar{1}$ | P $\bar{1}$ |
| Absorptionskorrektur | numerisch | numerisch | numerisch |
| μ/cm ⁻¹ | 5,6 | 4,1 | 5,6 |
| Meßtemperatur/K | 173 | 193 | 173 |
| 2θ _{max} /° | 51,91 | 52,45 | 52,08 |
| hkl-Werte | -8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15 | -13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16 | -12 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22 |
| gemessene Reflexe | 10587 | 20027 | 40541 |
| unabhängige Reflexe | 5535 | 5503 | 11600 |
| R _{int} | 0,0355 | 0,0397 | 0,1271 |
| Reflexe mit F _o > 4σ(F _o) | 4080 | 4148 | 5558 |
| Parameter | 345 | 321 | 688 |
| Strukturlösung ^{a)} | Direkte Methoden (SIR-92 [23]) | Direkte Methoden (SHELXS-97 [24]) | Direkte Methoden (SHELXS-97 [24]) |
| Verfeinerung gegen F ² | SHELXL-97 [24] | SHELXL-97 [24] | SHELXL-97 [24] |
| H-Atome | berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter; | | |
| | H281 und H282 wurden frei verfeinert. | H1 wurde frei verfeinert. | |
| Flack-Parameter | 0,02(4) | – | – |
| R ₁ | 0,0310 | 0,0293 | 0,0548 |
| wR ₂ (alle Daten) | 0,0517 | 0,0716 | 0,1106 |
| max. Restelektronendichte/10 ⁻⁶ e/pm ³ | 0,18 | 0,24 | 0,41 |
| | ^{a)} w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0181·P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²]/3 | ^{a)} w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0435·P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²]/3 | ^{a)} w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0332·P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2·F _c ²]/3 |

kurzweilig nach 669 cm⁻¹ verschoben wird, sowie die starke Bande bei 806 cm⁻¹, die vorwiegend NC₂-Valenzschwingungscharakter hat und in **3** nach 829 cm⁻¹ verschoben wird. Während die kurzweilige Verschiebung letzterer Bande mit den veränderten Kopplungsverhältnissen nach der Koordination der (BeCl₃)⁻-Gruppe an den N-Atomen des 4,4'-Bipy zusammenhängt, läßt sich die kurzweilige Verschiebung von γ-CH durch die Aufhebung der intermolekularen C–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen im kristallinen 4,4'-Bipy [17] in der Struktur von **3** erklären (s.u.). Zum vollständigen IR-Spektrum siehe experimentellen Teil.

3 Kristallstrukturanalysen

Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen der Komplexe **1**·CH₂Cl₂, **2** und **3**·2CH₂Cl₂ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.²⁾ Die Tabellen 2 bis 4 enthalten die Bindungslängen und -winkel.

²⁾ Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC 299935 (**1**·CH₂Cl₂), CCDC 299936 (**2**) und CCDC 299937 (**3**·2CH₂Cl₂)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

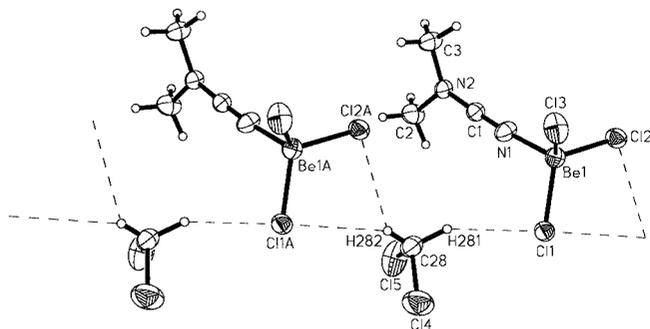
3.1 (Ph₄P)[BeCl₃(NCNMe₂)]·CH₂Cl₂ (1·CH₂Cl₂)

1·CH₂Cl₂ kristallisiert triklin in der Raumgruppe P1 [Flack-Parameter 0,02(4)] mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus (Ph₄P)⁺-Ionen ohne Besonderheiten und Anionen [BeCl₃(NCNMe₂)]⁻, die über C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen a-Achse mit den CH₂Cl₂-Molekülen zu Ketten verknüpft sind (Abb. 1). An diesen Brückenbindungen sind nur die Chloratome Cl(1) und Cl(2) der Trichloroberyllatgruppen beteiligt. Entlang der linearen Kette alternieren die Abstände C(28)···Cl(1) mit 362,4(4) pm und C(28)···Cl(1A) mit 366,8(4) pm geringfügig, was mit der von H(282) ausgehenden gegabelten Wasserstoffbrückenbindung zusammenhängt. Sie führt zu dem deutlich kürzeren Abstand C(28)···Cl(2) bzw. C(28)···Cl(2A) von 348,7(4) pm. Zudem geht von Cl(2) nur eine Wasserstoffbrücke aus, während Cl(1) H···Cl···H-Brückenfunktion hat. Diese strukturelle Besonderheit hat Konsequenzen für die Be–Cl-Bindungslängen, von denen der Be(1)–Cl(3)-Abstand mit 200,0(4) pm der kürzeste ist, während die an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Chloratome zu den deutlich längeren Abständen Be(1)–Cl(1) mit 202,1(4) und Be(1)–Cl(2) mit 202,4(4) pm führen.

Die Be(1)–N(1)-Bindungslänge in **1** ist mit 172,7(4) pm deutlich kürzer als in den Trichloroberyllaten

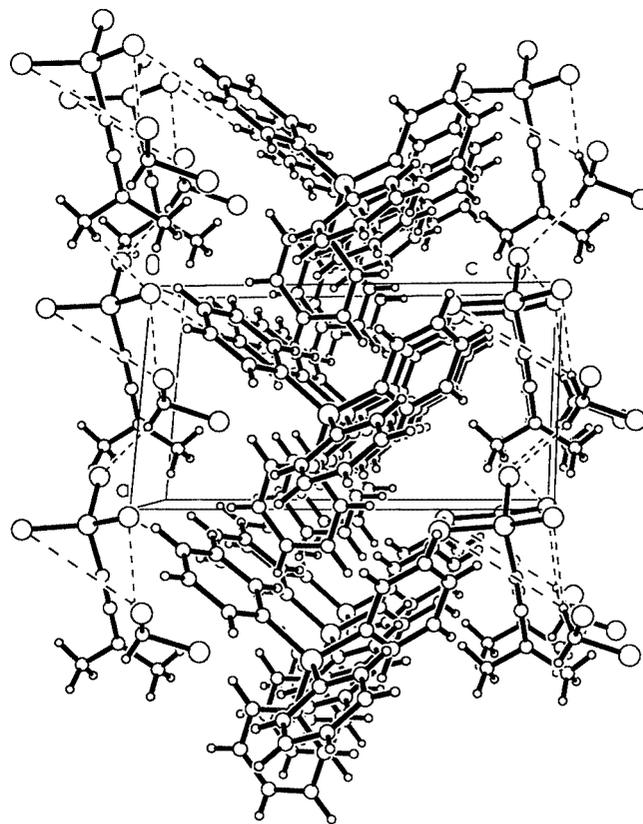
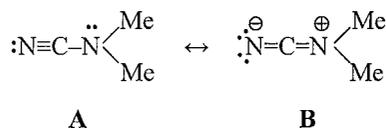
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | | | |
|-------------------|-------------------|-----------------------|----------|
| Be(1)–Cl(1) | 202,1(4) | C(28)–Cl(4) | 173,9(3) |
| Be(1)–Cl(2) | 202,4(4) | C(28)–Cl(5) | 176,2(4) |
| Be(1)–Cl(3) | 200,0(4) | C(28)–H(281) | 109(3) |
| Be(1)–N(1) | 172,7(4) | C(28)–H(282) | 84(3) |
| C(1)–N(1) | 114,7(3) | Cl(1)···H(281) | 263(3) |
| C(1)–N(2) | 130,3(3) | Cl(1A)···H(282) | 291(3) |
| C(2)–N(2) | 144,6(3) | Cl(2A)···H(282) | 284(3) |
| C(3)–N(2) | 145,2(3) | C(28)···Cl(1) | 362,4(4) |
| P–C | 179,2(2)–179,9(3) | C(28)···Cl(1A) | 366,8(4) |
| | | C(28)···Cl(2A) | 348,7(4) |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(2) | 111,2(2) | Be(1)–N(1)–C(1) | 175,3(3) |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(3) | 113,1(2) | N(1)–C(1)–N(2) | 177,5(3) |
| Cl(2)–Be(1)–Cl(3) | 111,9(2) | C(1)–N(2)–C(2) | 120,2(2) |
| Cl(1)–Be(1)–N(1) | 106,7(2) | C(1)–N(2)–C(3) | 119,0(2) |
| Cl(2)–Be(1)–N(1) | 107,5(2) | C(2)–N(2)–C(3) | 118,1(2) |
| Cl(3)–Be(1)–N(1) | 106,0(2) | C(28)–H(281)···Cl(1) | 152(3) |
| C–P–C | 106,7(1)–111,7(1) | C(28)–H(282)···Cl(1A) | 151(3) |
| Cl(4)–C(28)–Cl(5) | 110,8(2) | C(28)–H(282)···Cl(2A) | 135(3) |

**Abb. 1** Ausschnitt aus der Kettenstruktur der Anionen $[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]^-$ im Kristall von $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

$[\text{BeCl}_3(\text{HNMe}_2)]^-$ (175,2(2) pm [2]), $[\text{BeCl}_3(\text{Py})]^-$ (176,5(6) pm [1]) und $[(\text{BeCl}_3)_2(\text{TMEDA})]^{2-}$ (181,3(3) pm [1]), alle als Tetraphenylphosphoniumsalze. Die Ursache hierfür dürfte die schlanke Gestalt des linearen NCNMe_2 -Liganden sein. Ähnlich kurze $\text{Be}-\text{N}$ -Abstände wurden auch in den molekularen Nitrilkomplexen $[\text{BeCl}_2(\text{NCMe}_2)]$ (172,9(3) pm [18]) und $[\text{BeCl}_2(\text{NCPH}_2)]$ (174,0(3) pm [19]) gefunden. Zu der rotationssymmetrischen Anordnung der NCN -Gerüstatome des Dimethylcyanamidliganden in **1** passen auch die $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ -Winkel, die nur zwischen 111,2(2) und 113,1(2)° variieren, wie auch die kleineren $\text{N}-\text{Be}-\text{Cl}$ -Winkel zwischen den Grenzen 106,0(2) und 107,5(2)°, wodurch das $\text{Cl}_3\text{Be}-\text{N}$ -Fragment nahezu lokale Symmetrie C_{3v} erreicht.

Innerhalb des Dimethylcyanamidliganden in **1** entsprechen die Strukturparameter recht gut der Beschreibungsweise:

**Abb. 2** Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Argumente hierfür sind der nahezu lineare Bindungswinkel des Cyanamidgerüsts $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{N}(2)$ mit 177,5(3)° sowie die Bindungswinkel an $\text{N}(2)$, deren Summe mit 357,3(2)° nahezu Planarität anzeigt, entsprechend einem deutlichen Anteil der Resonanzform **B**. Auch die Bindungslängen sprechen für die gewählte Bindungsbeschreibung: Der Abstand $\text{C}(1)-\text{N}(1)$ von nur 114,7(3) pm, der einer Dreifachbindung nahekommt [20], sowie auch der Abstand $\text{C}(1)-\text{N}(2)$ von 130,3(3) pm, der etwa den CN -Bindungslängen im Pyridin entspricht [20]. Ganz ähnliche Strukturparameter wie in **1** wurden auch in dem Platinkomplex *trans*-Dichloro-bis(*N,N*-dimethylcyanamid)platin(II) [5b] gefunden.

Die Packungsverhältnisse von $1 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Dabei sind die Kationen und die Anionen zusammen mit den CH_2Cl_2 -Molekülen jeweils in Schichten gepackt, die parallel zu (001) liegen. Die Kationen- und Anionenschichten sind damit entlang [001] gestapelt.

3.2 $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}] (2)$

2 kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen ohne Auffälligkeiten und zentrosymmetrischen dimeren Anionen $[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]_2^{2-}$, deren

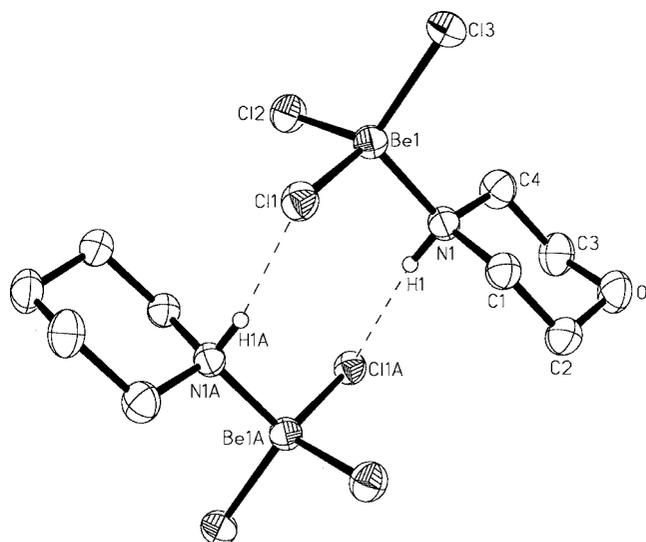
Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]$

| | | | |
|-------------------|----------|------------------|---------------------|
| Be(1)–Cl(1) | 203,5(2) | N(1)–C(1) | 149,0(2) |
| Be(1)–Cl(2) | 200,8(2) | N(1)–C(4) | 149,0(2) |
| Be(1)–Cl(3) | 201,7(2) | C(1)–C(2) | 150,4(2) |
| Be(1)–N(1) | 176,1(2) | C(3)–C(4) | 151,2(2) |
| N(1)–H(1) | 89(2) | O(1)–C(2) | 142,9(2) |
| Cl(1A)⋯H(1) | 252(2) | O(1)–C(3) | 142,7(2) |
| Cl(1A)⋯N(1) | 338,8(2) | P–C | 179,1(2)–180,0(2) |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(2) | 110,3(1) | C(1)–N(1)–C(4) | 109,2(1) |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(3) | 111,8(1) | C(1)–N(1)–H(1) | 107(1) |
| Cl(2)–Be(1)–Cl(3) | 111,9(1) | C(4)–N(1)–H(1) | 106(1) |
| Cl(1)–Be(1)–N(1) | 106,7(1) | N(1)–C(1)–C(2) | 111,7(1) |
| Cl(2)–Be(1)–N(1) | 108,2(1) | N(1)–C(4)–C(3) | 112,9(2) |
| Cl(3)–Be(1)–N(1) | 107,7(1) | O(1)–C(2)–C(1) | 111,5(2) |
| Be(1)–N(1)–C(1) | 114,1(1) | O(1)–C(3)–C(4) | 111,4(2) |
| Be(1)–N(1)–C(4) | 113,6(1) | C(2)–O(1)–C(3) | 108,8(1) |
| Be(1)–N(1)–H(1) | 107(1) | Cl(1A)⋯H(1)–N(1) | 165(2) |
| | | C–P–C | 106,73(8)–113,97(8) |

Struktur in Abbildung 3 wiedergegeben ist. Die Dimerisierung kommt über die *N*-gebundenen Wasserstoffatome H(1) bzw. H(1A) der beiden in der typischen Sesselkonformation [7, 8] vorliegenden Morpholinliganden zustande, die mit den Chloratomen Cl(1) bzw. Cl(1A) nahezu gestreckte Wasserstoffbrückenbindungen mit dem N(1)⋯Cl(1)-Abstand von 338,8(2) pm eingehen. Ganz ähnlich ist die Struktur des dimeren Anions in $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{HNMe}_2)]$ mit etwas kürzeren Abständen N⋯Cl von 327,6(2) pm [2]. Die an den interionischen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Chloratome Cl(1) bzw. Cl(1A) in **2** führen zu deutlich längeren Be(1)–Cl(1)-Abständen von 203,5(2) pm, während die nichtbeteiligten Chloratome der $(\text{BeCl}_3)^-$ -Gruppen kürzere Bindungen von Be(1)–Cl(2) von 200,8(2) und Be(1)–Cl(3) von 201,7(2) pm realisieren. Die Be(1)–N(1)-Bindung ist mit 176,1(2) pm geringfügig länger als in $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{HNMe}_2)]$ (175,2(2) pm [2]). Im übrigen finden wir Bindungswinkel an N(1) und an Be(1), die nur relativ wenig vom Tetraederwinkel abweichen, wobei bei den Cl–Be–Cl-Winkeln mit im Mittel von 111,3(1)° und den N–Be–Cl-Winkeln von im Mittel 107,5(1)° etwas größere Unterschiede auftreten (siehe Tab. 3). Dies entspricht jedoch Erfahrungen bei anderen Trichloroberyllaten mit *N*-Donorliganden [1, 2].

3.3 $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-Bipy})]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$)

$3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur wird aus unauffälligen $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen und Dianionen $[\text{Cl}_3\text{Be}(\mu\text{-}4,4'\text{-Bipy})\text{BeCl}_3]^{2-}$ ohne kristallographische Lagesymmetrie gebildet. Die beiden Dichlormethanmoleküle sind mit je einem Chloroliganden der beiden $(\text{BeCl}_3)^-$ -Gruppen über C–H⋯Cl-Wasserstoffbrücken mit C⋯Cl-Abständen von 368,7(6) und 360,1(6) pm verknüpft (Abb. 4). Die beiden Be–N-Abstände des Dianions sind mit Be(1)–N(1) von 177,0(6) pm und Be(2)–N(2) von 178,5(6) pm etwas verschieden lang, insgesamt aber etwas länger als der Be–N-

**Abb. 3** Die Struktur des zentrosymmetrischen Ionenpaares $[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]_2^{2-}$ im Kristall von **2**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K.**Tabelle 4** Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-Bipy})]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Be(1)–Cl(1) | 199,9(6) | Be(2)–Cl(4) | 201,9(6) |
| Be(1)–Cl(2) | 201,5(6) | Be(2)–Cl(5) | 201,9(6) |
| Be(1)–Cl(3) | 203,4(6) | Be(2)–Cl(6) | 198,3(6) |
| Be(1)–N(1) | 177,0(6) | Be(2)–N(2) | 178,5(6) |
| C(60)–Cl(9) | 176,6(6) | C(59)–Cl(7) | 173,5(6) |
| C(60)–Cl(10) | 176,0(6) | C(59)–Cl(8) | 172,6(6) |
| C(60)⋯Cl(2) | 368,7(6) | C(59)⋯Cl(4) | 360,1(6) |
| P(1)–C | 177,9(4)–179,7(4) | P(2)–C | 178,6(5)–180,9(5) |
| C(3)–C(8) | 148,8(5) | | |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(2) | 112,3(3) | Cl(4)–Be(2)–Cl(5) | 113,0(3) |
| Cl(1)–Be(1)–Cl(3) | 111,3(3) | Cl(4)–Be(2)–Cl(6) | 110,7(3) |
| Cl(2)–Be(1)–Cl(3) | 113,6(3) | Cl(5)–Be(2)–Cl(6) | 112,4(3) |
| Cl(1)–Be(1)–N(1) | 106,4(3) | Cl(4)–Be(2)–N(2) | 105,6(3) |
| Cl(2)–Be(1)–N(1) | 108,5(3) | Cl(5)–Be(2)–N(2) | 106,6(3) |
| Cl(3)–Be(1)–N(1) | 104,0(3) | Cl(6)–Be(2)–N(2) | 108,0(3) |
| Be(1)–N(1)–C(1) | 118,2(4) | Be(2)–N(2)–C(6) | 122,1(3) |
| Be(1)–N(1)–C(5) | 123,9(4) | Be(2)–N(2)–C(10) | 120,6(4) |
| C–P(1)–C | 106,9(2)–110,5(2) | C–P(2)–C | 107,9(2)–112,5(2) |

Abstand im $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{Py})]$ [1] mit 176,5(6) pm. Umgekehrt sind die gemittelten Be–Cl-Abstände mit den Be–N-Bindungslängen korreliert, da an Be(1) mit 201,6 pm und an Be(2) mit 200,7 pm etwas verschieden lange Beryllium-Chlorbindungen bestehen.

Kleinere, jedoch interessante Unterschiede ergeben sich aus dem Vergleich der Strukturparameter des $\mu\text{-}4,4'\text{-Bipy}$ -Liganden in $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit der Kristallstruktur von 4,4'-Bipyridin, die von drei verschiedenen Arbeitsgruppen [17, 21] bestimmt wurde und von *Boag* et al. [17] korrekt beschrieben wird. 4,4'-Bipy kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und entsprechend zwei symmetrieunabhängigen Molekülen. Diese sind über N⋯H–C-Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Schichtengitter verknüpft; sie unterschei-

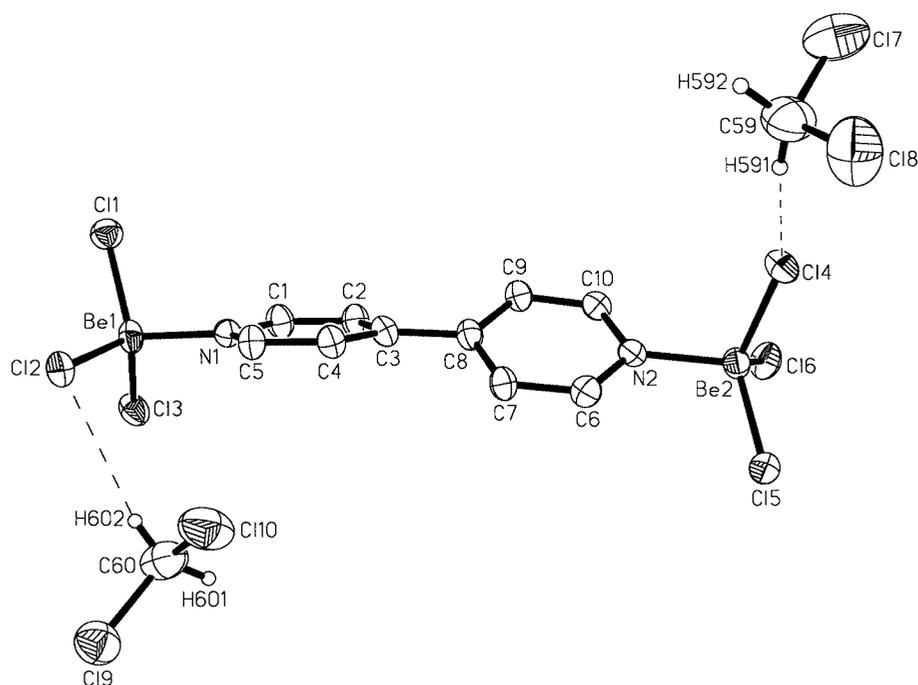


Abb. 4 Die Struktur des Dianions $[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-Bipy})\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ im Kristall von $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K.

den sich durch ihre verschiedenen Twist-Winkel der Pyridylringe von $34,85(10)^\circ$ und $18,50(12)^\circ$ sowie durch die etwas verschieden langen zentralen C–C-Bindungsängen von 148,4(3) und 149,4(3) pm [17]. In der Struktur von $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufgegeben (vergl. Abb. 5 und das IR-Spektrum unter 2.2), der Twist-Winkel liegt mit $31,0(1)^\circ$ nahe bei dem größeren in der Struktur von 4,4'-Bipy, und der Abstand C(3)–C(8) beträgt ähnlich wie in 4,4'-Bipy 148,8(5) pm. Eine besondere strukturelle Auffälligkeit besteht in der gekrümmten Anordnung der Gerüstatome Be(1)–N(1)⋯C(3)–C(8)⋯N(2)–Be(2) (siehe Abb. 4), wie sie beispielsweise auch bei phenylsubstituierten Acetylenderivaten wie Diphenylacetylen [22a] und $[\text{Cl}-\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph}]^-$ [22b] beobachtet wird. Einen Eindruck von den Krümmungsverhältnissen des Be(μ -4,4'-Bipy)Be-Gerüsts in $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vermittelt der "Knickwinkel" der Verbindungslinie N(1)⋯C(3)–C(8)⋯N(2) von $5,0^\circ$ mit dem Scheitelpunkt der Halbierenden der C–C-Bindung.

In Abbildung 5 sind die Packungsverhältnisse von $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wiedergegeben. Hier werden die Kationen und die Anionen zusammen mit den CH_2Cl_2 -Molekülen jeweils zu Schichten parallel $(0\bar{1}1)$ gepackt. Dabei ragen die CH_2Cl_2 -Moleküle teilweise in die Kationenschichten, so daß Säulen von Kationen, die entlang $[100]$ verlaufen, eine gewisse Insellage zukommt.

Experimenteller Teil

Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe). Es wirkt zudem

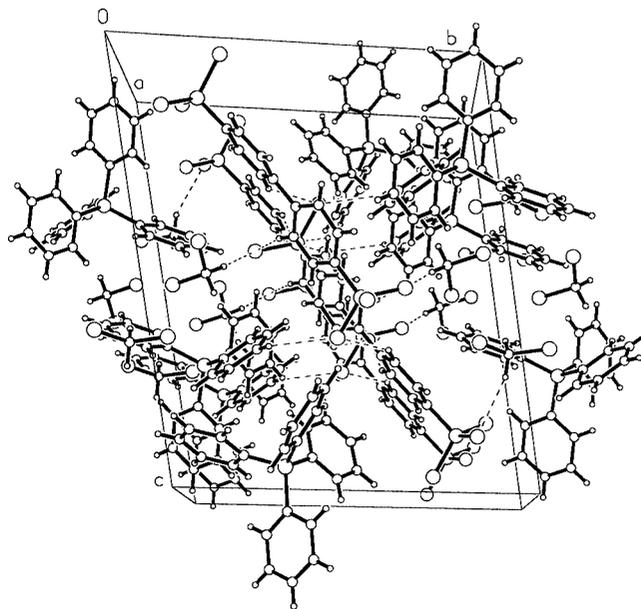


Abb. 5 Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von $3\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

auch mutagen [25]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher möglichst sterile Vorsichtsmaßnahmen.

Die Versuche müssen unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden. Dichlormethan (Merck, p.A.) wurde über eine Säule Sicapent/ Al_2O_3 getrocknet und gereinigt. *N*-Dimethylcyanamid, Trimethylsilylmorpholin und 4,4'-Bipyridin waren handelsübliche Präparate (Merck), die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Beryllium-

dichlorid wurde aus den Elementen hergestellt, das Chloroberyllat $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ erhielten wir wie beschrieben [3] aus BeCl_2 und $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ (Merck) in Dichlormethan. Die IR-Spektren wurden mittels der Bruker-Geräte Vector 22 und IFS-88 registriert; CsBr-Scheiben, Nujolverreibungen.

$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2)]$. Zu einer Lösung von 0,67 g $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ (0,74 mmol) in 2 mL Dichlormethan tropft man mit Hilfe einer Injektionsspritze unter Rühren 0,12 mL Dimethylcyanamid (0,10 g = 1,43 mmol) hinzu. Man engt die Lösung im N_2 -Gasstrom auf 1 mL ein und stellt den Ansatz mehrere Tage bei 4 °C ruhig. Man erhält farblose Einkristalle in Form von Säulen der Zusammensetzung $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3(\text{NCNMe}_2)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, die das eingelagerte Dichlormethan beim Evakuieren abgeben. Einengen des Filtrats zur Trockne liefert das Präparat als Rohprodukt in vollständiger Ausbeute.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 2278 (st), 2212 (m), 1668 (w), 1629 (vw), 1583 (w), 1440 (st), 1339 (vw), 1316 (m), 1189 (w), 1166 (vw), 1109 (vst), 1058 (m), 996 (st), 933 (vw), 897 (vw), 862 (vw), 781 (w), 764 (m), 759 (sh), 724 (vst), 693 (st), 613 (vw), 556 (vst), 526 (vst), 465 (vw).

$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{BeCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}]$. Zu einer Lösung von 0,48 g $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ (0,53 mmol) in 4 mL Dichlormethan tropft man mit Hilfe einer Injektionsspritze unter Rühren 0,19 mL *N*-Trimethylsilylmorpholinat, $\text{Me}_3\text{Si}\{\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}\}$, (0,17 g = 1,05 mmol) hinzu. Unter geringer Wärmeentwicklung setzt die Reaktion sofort ein. Einengen im N_2 -Gasstrom auf 3 mL und Ruhigstellen des Ansatzes führt zu farblosen Einkristallen in der Form von Blöcken. Weiteres Einengen des Filtrats erbringt reichlich weiteres, identisches Kristallmaterial. Die Gesamtausbeute ist vollständig.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 3176 (m), 1629 (vw), 1585 (m), 1440 (st), 1321 (w), 1255 (w), 1209 (m), 1191 (w), 1165 (w), 1109 (vst), 1075 (st), 1038 (m-st), 996 (m-st), 898 (m), 881 (st), 852 (vw), 829 (vw), 768 (m), 758 (m), 726 (vst), 696 (vst), 593 (st), 577 (st), 566 (st), 528 (vst), 477 (w), 449 (st), 348 (vw), 276 (vw), 232 (vw).

$(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-Bipy})]$. Man löst 0,48 g $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ (0,53 mmol) in 5 mL Dichlormethan und tropft mittels einer Injektionsspritze unter Rühren eine Lösung von 0,082 g 4,4'-Bipyridin (0,53 mmol) in 2 mL Dichlormethan hinzu. Es entsteht sofort ein weißer, feinkristalliner Niederschlag, der die Hauptmenge des Präparats darstellt. Aus dem Filtrat lassen sich nach Einengen im N_2 -Gasstrom und Ruhigstellen des Ansatzes bei 4 °C farblose Einkristalle der Zusammensetzung $(\text{Ph}_4\text{P})_2[(\text{BeCl}_3)_2(4,4'\text{-Bipy})]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten, die im Vakuum das eingelagerte Dichlormethan abgeben. Ausbeute vollständig.

IR-Spektrum/cm⁻¹: 1614 (m), 1585 (w), 1534 (w), 1441 (st), 1417 (w), 1339 (vw), 1313 (w), 1270 (w), 1223 (w), 1187 (w), 1164 (w), 1108 (vst), 1081 (m), 1050 (w), 1017 (w), 996 (st), 863 (vw), 829 (st), 758 (st), 723 (vst), 689 (st), 669 (m), 594 (st), 577 (st), 527 (vst), 456 (w).

Literatur

- [1] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 74.
- [2] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2529.
- [3] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.
- [4] (a) M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, L. A. Rinkel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 807; (b) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6162; (c) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, N. S. Marchant, *Organometallics* **1987**, 6, 1073; (d) Yi-Chou Tsai, F. H. Stephens, K. Meyer, A. Mendiratta, M. D. Gheorghiu, C. C. Cummins, *Organometallics* **2003**, 22, 2902.
- [5] (a) C. M. P. Ferreira, M. F. C. G. da Silva, T. Duarte, J. J. R. F. da Silva, A. J. L. Pombeiro, R. A. Michelin, V. Yu. Kukushkin, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 395; (b) N. A. Bokach, T. B. Pakhomova, V. Yu. Kukushkin, M. Haukka, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7560.
- [6] (a) J. K. Bera, M. Nethaji, A. G. Samuelson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 218; (b) Shan-Ming Kuang, D. G. Cuttall, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **2000**, 41, 3313.
- [7] G. Müller, C. Krüger, *Acta Crystallogr.* **1984**, C40, 628.
- [8] E. Irvani, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 289.
- [9] Daten vom 31. Januar 2006.
- [10] T. Mundorf, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 146.
- [11] (a) E. Iengo, G. Mestroni, S. Geremia, M. Calligaris, E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3361; (b) T.-J. J. Kinnunen, M. Haukka, E. Pesonen, T. A. Pakkanen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 655, 31.
- [12] Y. Yamamoto, H. Suzuki, N. Tajima, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 372.
- [13] S. L. Queiroz, E. Kikuti, A. G. Ferreira, M. O. Santiago, A. A. Batista, E. E. Castellano, J. Ellena, *Supramol. Chem.* **2004**, 16, 255.
- [14] Y. Ding, S. S. Lau, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 505.
- [15] H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 669.
- [16] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart – New York 1981.
- [17] N. M. Boag, K. M. Coward, A. C. Jones, M. E. Pemble, *Acta Crystallogr.* **1999**, C55, 672.
- [18] C. Chavant, J. C. Daran, Y. Jeannin, G. Kaufmann, J. MacCordick, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 14, 281.
- [19] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 173.
- [20] A. F. Wells, *Inorganic Structural Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1984.
- [21] (a) M. M. Candan, S. Eroglu, S. Ozbey, E. Kendi, Z. Kantarci, *Spectrosc. Lett.* **1999**, 32, 35; (b) S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 969.
- [22] (a) D. Wolff von Gudenberg, I. Sens, U. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 613, 49; (b) M. Ghassemzadeh, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 772.
- [23] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR-92*, A program for crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343–350.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen 1997.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart 1995.